



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

## MIKROSTRUKTURA VYSOCE LEGOVANÝCH OCELÍ

MICROSTRUCTURE OF HIGH-ALLOY STEELS

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Šimon Feller

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Marek Ostratický

BRNO 2021

## Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav strojírenské technologie  
Student: **Šimon Feller**  
Studijní program: Strojírenství  
Studijní obor: Základy strojírenského inženýrství  
Vedoucí práce: **Ing. Marek Ostratický**  
Akademický rok: 2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

### Mikrostruktura vysoce legovaných ocelí

#### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Mikrostruktura se významně podílí na výsledných vlastnostech vysoce legovaných ocelových odlitků. Optimálních podmínek se často dosahuje legujícími prvky, které zajišťují stabilitu strukturních složek. Během tuhnutí a chladnutí odlitku dochází k přerozdělení těchto prvků a jejich rozdílné koncentrace v průřezu odlitku mohou mít za následek rozdílnou strukturu, mechanickou či jinou vlastnost materiálu.

#### Cíle bakalářské práce:

Cílem práce je vypracovat studii věnovanou mikrostruktuře vysoce legovaných ocelí, kde bude věnována pozornost zejména strukturním složkám a chemické heterogenitě odlitku. V rámci práce bude také proveden experiment s cílem zhodnotit koncentrace jednotlivých prvků v průřezu odlitku.

#### Seznam doporučené literatury:

TURKDOGAN, E.T., S. DEGALLAIX-MOREUIL. Fundamentals of Steelmaking. Cambridge: The Institute of Materials, 1996. ISBN 18-612-5004-5.

CAMPBELL, J. Casting, Butterworth - Heinemann, Oxford, 2000. ISBN 0-7506-1696-2.

ALVAREZ, A. I., S. DEGALLAIX-MOREUIL. Duplex Stainless Steels. GREAT BRITAIN, 2009, p. 437. ISBN 978-1-84821-137-7.

PTÁČEK, L. Nauka o materiálu I. Brno: CERM, 2001. 505 s. ISBN 80-7204-193-2.

ŠENBERGER, J. Metalurgie oceli na odlitky. V Brně: VUTIUM, c2008. ISBN 978-80-214-3632-9.

ZEMČÍK, L. Fyzikální modely používané při popisu krystalizace kovů a jejich slitin. Vysoké učení technické, Brno, 1990.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

---

doc. Ing. Petr Blecha, Ph.D.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## **Abstrakt**

Bakalářská práce se věnuje problematice tvorby mikrostruktury vysoce legovaných ocelí. V teoretické části bylo shrnuto rozdělení vysoce legovaných ocelí, její možné struktury a jaké vlastnosti dané struktury oceli přinášejí. V rámci experimentu byly vytvořeny dva malé 66 gramové odlitky se složením a strukturou napodobujícími dva odlitky mnohem větších velikostí. Porovnávána byla mikrostruktura, makrostruktura a míra odmíšení na hranicích zrn.

## **Summary**

This bachelor thesis concerns formation of microstructure of high-alloy steels. In theoretic part there is summary of sorting high-alloy steels, possible structures and how these structures affect qualities of steel. For practical part two small experimental casts were created, which tried to imitate composition and structure of two another, much bigger casts. Microstructure, makrostructure and grain boundary segregation were compared.

## **Klíčová slova**

legované oceli, mikrostruktura, mikrosegregace, segregace na hranicích zrn

## **Keywords**

alloy steels, microstructure, microsegregation, grain boundary segregation

FELLER, Š. *Mikrostruktura vysoce legovaných ocelí* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-05-21]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/129477>.  
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. 53 s. Vedoucí práce Ing. Marek Ostratický.

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracoval jsem ji samostatně.  
Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem ve své práci neporušil  
autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském a o právech  
souvisejících s právem autorským).

.....

datum

.....

podpis autora

Děkuji svému vedoucímu Ing. Marku Ostratickému za pomoc při vypracovávání.  
Děkuji své rodině za podporu při studiu.

Šimon Feller

# Obsah

<b>Úvod</b>	<b>9</b>
<b>1 Vysoce legované oceli</b>	<b>10</b>
1.1 Rozdělení ocelí	10
1.1.1 Martenzitické oceli	11
1.1.2 Feritické oceli	12
1.1.3 Austenitické	12
1.1.4 Duplexní	14
1.2 Sféry využití vysoce legovaných ocelí	15
1.3 Vliv prvků	15
<b>2 Krystalizace oceli</b>	<b>19</b>
2.1 Homogenní nukleace	19
2.2 Heterogenní nukleace	21
2.3 Teplotní podmínky růstu krystalů	21
2.4 Makroskopické uspořádání zrna	22
<b>3 Segregace a strukturní stabilita</b>	<b>24</b>
3.1 Čistota	24
3.2 Rozdělení prvků mezi tekutou a tuhou fází	25
3.3 Dendritická segregace	27
3.4 Hranice zrn	28
3.5 Segregace na hranicích zrn	29
3.6 Koroze	29
3.6.1 Mezikrystalová koroze	29
3.7 Doba tuhnutí	30
3.8 Intermediální fáze	30
3.8.1 Fáze sigma	30
3.8.2 Křehnutí při 475 °C	31
3.8.3 Fáze chí	31
3.8.4 Karbidy	31
3.8.5 Lavesovy fáze	31
3.8.6 Nitridy	32
<b>4 Experiment</b>	<b>33</b>
4.1 Leptání	33
4.2 Příprava vzorků	34
4.3 Experimentální odlitek austenitu	36
4.3.1 Hodnocení mikrostruktury	36
4.4 Experimentální odlitek duplexu	42
4.4.1 Hodnocení mikrostruktury	43
<b>5 Závěr</b>	<b>46</b>
<b>Literatura</b>	<b>48</b>

<b>Seznam tabulek</b>	<b>51</b>
<b>Seznam obrázků</b>	<b>52</b>



# Úvod

Vysoce legované oceli jsou dnes využívány v mnoha technologických polích, ale obzvláště vynikají v použití, kde je zapotřebí dobré korozní odolnosti proti agresivním prostředím či fungování a pevnosti za vyšších teplot. Proto nacházejí uplatnění zejména v chemickém a potravinářském průmyslu, energetice a jaderném průmyslu.

Vlastnosti, a tedy vhodnost použití, závisí na chemickém složení, metalurgické technologii a tepelném zpracování oceli. V závislosti na těchto parametrech a procesech se v oceli tvoří různé struktury, které výrazně ovlivňují její výsledné vlastnosti.

Tato práce se zabývá tvorbou struktury vysoce legovaných ocelí při lití a charakteristikami, které dané struktury oceli přinášejí. Proveden byl experiment, na kterém jsou ukázány některé z charakteristik, kterými se vysoce legované oceli vyznačují.

# 1 Vysoce legované oceli

Za vysokolegované se považují jakékoliv oceli, jejichž součet obsahů legur přesahuje 10 %. Příměs legur propůjčuje ocelím vlastnosti u nelegovaných nedosažitelných, jako například korozivzdornost, kteréž to oceli se vyznačují minimálním obsahem chromu v matici 11,5 % a jím způsobenou schopností pasivace. Krom korozivzdornosti lze však vhodným legováním dosáhnout mnoha dalších užitečných vlastností a proto vysoce legované oceli nalézájí uplatnění v mnoha typech konstrukcí, jako žáruvzdorné a žárupevné nebo vysokopevnostní materiály.

Korozivzdornost nezávisí jen na chromu, ale také na dalších prvcích, obzvláště C, Ni, Mo, Mn, N a Cu. Chemické složení ovlivňuje i strukturu oceli. Součet obsahů legujících prvků se běžně pohybuje v rozmezí 12 až 50 %. Legující prvky se buď rozpouštějí ve feritu či austenitu za vzniku intersticiálních a substitučních tuhých roztoků nebo tvoří intermediální fáze - karbidy, podvojně cementity, nitridy, oxidy a další. [1], [2], [3]

## 1.1 Rozdělení ocelí

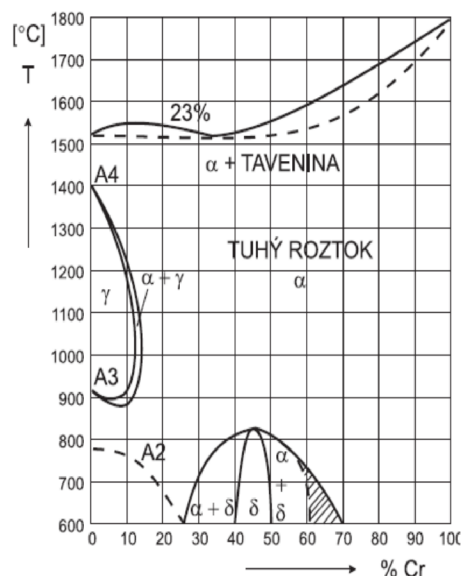
Oceli se dají dělit mnohými způsoby - podle chemického složení, podle použití a nebo podle struktury, jako je využito i zde. Přesné značení se mezi různými autory liší, jedno ze zažitých dělení ale je na **martenzitické, feritické, austenitické a austeniticko-feritické**, tzv. duplexní (tabulka 1.1). [1], citeCihalKoas, [4], [5], [3],

Pro velice hrubý a orientační odhad struktury se dá vycházet z rovnovážného diagramu Fe-Cr (obr 1.1). Při obsahu chromu přes 12 % se uzavírá oblast gama. U binární slitiny Fe-Cr s vyšším obsahem chromu než 12 % proto nedochází k překrytí, výsledná

těchto ocelí je pak feritická. Při vysokých koncentracích chromu (přibližně 30 až 70 %) se nachází v soustavě Fe-Cr oblast existence křehké a nežádoucí fáze sigma. Oceli s nižším obsahem chromu než 12 % jsou samokalitelné a za obvyklých výrobních podmínek se transformuje austenit na martenzit. Pokud naopak obsah chromu přesáhne míru rozpustitelnosti v matici, začínají se tvořit během chlazení karbidy.

Druhým nejdůležitějším prvkem v nereza-vějících ocelích je nikl. Rozšiřuje oblast gama a při dostatečném obsahu zajišťuje stálost fáze gama i za pokojových teplot. Kombinací austenitotvorných a feritotvorných prvků se dá dosáhnouti dvofázové, tzv. duplexní struktury.

Pro korozivzdorné oceli je charakteristický nízký obsah uhlíku. Vyjma speciálních případů martenzitických ocelí je vždy nižší než 0,07 %. Krom zmíněných dvou prvků niklu a chromu je významnými legujícími prvky molybden, křemík, mangan a dusík. Uhlík není považován za leguru ale za doprovodný prvek.



Obrázek 1.1: Fe-Cr diagram, [6]

**Tabulka 1.1** Rozdělení korozivzdorných ocelí

Vlastnosti	Martenzitická ocel	Feritická ocel	Duplexní ocel	Austenitická ocel
Složení	0,15-1,2 % C 12-17 % Cr	<0,1 % C 17-30 % Cr	<0,03 % C 21-27 % Cr 5-9% Ni	<0,07 % C 18-20 % Cr 9-15 % Ni

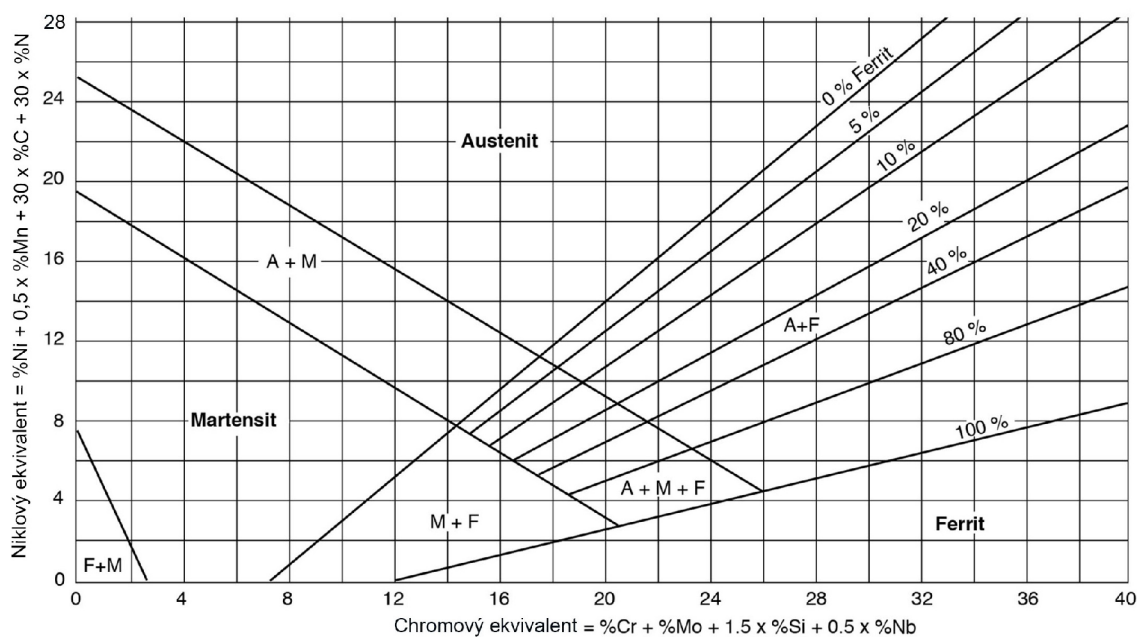
Některé prvky tedy oblast gama rozšiřují, některé uzavírají a výsledná struktura závisí na jejich kombinaci. K hrubému odhadu výsledné struktury po lití (nebo svařování) slouží Schaefflerův diagram (obr. 1.2) Na svých osách má tzv. ekvivalenty - koeficienty, které shrnují účinky prvků podporujících stejnou strukturu. V průběhu let byla podoba koeficientů různými autory poupravována, zde uvedená jsou podle DeLongha. [1], [7], [8]

Niklový ekvivalent:

$$Ni_{ekv} = \%Ni + 0,5 \cdot \%Mn + 30 \cdot \%C + 30 \cdot \%N \quad (1.1)$$

Chromový ekvivalent:

$$Cr_{ekv} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \cdot \%Si + 0,5 \cdot \%Nb \quad (1.2)$$



**Obrázek 1.2:** Schaefflerův diagram, [9]

### 1.1.1 Martenzitické oceli

Tyto precipitačně vytvrditelné oceli se podle způsobu vznikutí dají dělit na:

- **s přímou martenzitickou přeměnou** - díky vysokému obsahu chromu, který velmi snižuje kritickou rychlost ochlazování, a zvednuté teplotě martenzitické přeměny prochází tyto oceli martenzitickou přeměnou i při chladnutí na vzduchu

- **s nepřímou martenzitickou přeměnou** - teplota  $M_s$  leží vysoko. Zakalením do vody se získává přesycený metastabilní austenit. Až díky dalším krokům - výraznému podchlazení a následnému žhání - se získává vhodný martenzit.

Dle chemického složení jsou děleny na **chromové** a **chromniklové**. Struktura je tvořena tetragonální prostorově středěnou mřížkou. Obsahuje 11,5 - 17 % chromu. V extrémních případech až 1,2 % uhlíku. U značek s nižšími obsahy uhlíku (pro zlepšení svařování) je nutné kompenzovat snížení austenitotvorného působení uhlíku niklem. Maximální přípustný obsah feritu je 20 %. Od toho se odvíjí i minimální možné obsahy austenitotvorných přísad.

Tepelné zpracování se skládá z normalizace, kalení a popouštění. Normalizace již podle norem není předepsaná, stačí rovnou kalit z teplot 950 - 1070 °C, podle obsahu niklu. Při jeho obsahu 3,5 % probíhá popouštění při 500 - 530 °C a dosahuje se pevnosti až 900 MPa. Oceli s nižším obsahem niklu se popouštějí na vyšší teploty

Při popouštění je třeba nesetrvávat v intervalu teplot 400 - 550 °C, jelikož tam se v souvislosti s vylučováním karbidů objevuje **popouštěcí křehkost**.

Korozní odolnost je ze všech druhů ocelí nejnižší, ale vzhledem k vysokým pevnostem při dobré svařitelnosti se používají martenzitické oceli ke konstrukcím vodních turbín, kompresorů a podobných součástí pracujících v mořské vodě nebo potravinářském průmyslu. Jsou nejlevnější variantou korozivzdorných ocelí. [1], [7], [8]

### 1.1.2 Feritické oceli

Nízké obsahy uhlíku (pod 0,08 %) umožňují tvorbu čistě feritické struktury při obsahu chromu nad 17%. Maximální používané obsahy chromu se pohybují kolem 30 %. Některým značkám se po žhání na vyšší teploty ve struktuře objevuje i austenit, takové oceli se poté nazývají poloferitickými. Podíl austenitu ve struktuře se při chladnutí mění, výsledná ocel má vlastnosti feritických i kalitelných. Značky s vysokým obsahem chromu a velmi sníženým obsahem uhlíku (pod 0,01 %) se nazývají superferity.

Feritické oceli mají díky vysokým obsahům chromu dobrou korozní odolnost, která se dá dále zvýšit přidáním až 2 % molybdenu, popřípadě malými obsahy křemíku či hliníku. Mají dobrou žáruvzdornost, ale nižší vrubovou houževnatost a vyšší vrubovou citlivost. Křehkost získávají díky faktu, že rozpustnost uhlíku v chromovém feritu je jen 0,01 % a všechen ostatní se vylučuje ve formě karbidů. Z těchto důvodů nalézají uplatnění v energetice nebo chemickém průmyslu jako vysoce korozivzdorné, žárupevné oceli.

S výjimkou žhání na odstranění křehkosti se u nich neprovádí žádné tepelné zpracování, při změnách teploty totiž nedochází k alotropickým přeměnám, díky kterým by se dala struktura měnit. Stejně jako u martenzitických ocelí je nebezpečné setrvávat na teplotách 400 - 550 °C, na kterých vznikají karbidy které způsobují křehkost, které se říká *křehkost při 475 °C*, podle průměrné hodnoty tepla, která ji vyvolává. V případě dlouhého ohřevu na teplotách 550 - 800 °C dochází ke křehnutí oceli vlivem vylučování křehké fáze sigma. K zamezení hrubnutí zrna lze stabilizovat titanem nebo niobem. Tyto dva prvky též podporují feritickou strukturu a zamezují tím vzniku duplexu. [1], [7], [10]

### 1.1.3 Austenitické

Austenitickými jsou zvané oceli, které si i za normálních či minusových teplot udržují jednofázovou strukturu, čehož je dosahováno přísadou austenitotvorných prvků - niklu, manganu a popřípadě dusíku. Obsažen je i chrom a to minimálně v obsahu

11,5 %, aby bylo dosaženo pasivace. Běžně se jeho hodnoty ale pohybují spíše mezi 17 až 21 %. Feritotvorný vliv chromu je třeba úměrně kompenzovat. Při využití niklu jej musí být ve struktuře alespoň 8 %. Kvůli vysoké ceně niklu jsou hledány využívány různé alternativy, výběr je ale malý. Jediná další prvek s austenitotvorným účinkem, který zcela otevírá oblast gama je mangan. Dusík uhlík a měď ji pouze rozšiřují. Nahradit nikl pouze manganem nelze. Za podmínky, aby byla struktura čistě austenitické, by nebylo možné bezpečně dosáhnout korozní odolnosti. V čistě chrom manganové oceli by totiž nemohl být obsah chromu vyšší než 15 %. Vznikají tedy oceli v kombinaci chrom-nikl-mangan-dusík, nebo jen chrom-mangan-dusík.

Nepřítomnost fázových přeměn činí tyto oceli citlivými k růstu zrna za vysokých teplot a bez možnosti následné regenerace tepelným zpracováním. Tažnost a houževnatost jsou ale díky FCC mřížce mnohem vyšší než u feritických ocelí a jsou prominentními vlastnostmi. Také na rozdíl od feritických ocelí zhrubnutí zrna nevede ke křehnutí, avšak zvyšuje náchylnost k mezikrystalové korozi. Při růstu zrna se zmenšuje celková plocha hranic zrn, tedy počet možných lokací pro existenci příčiny mezikrystalové koroze - vylučování precipitátů - a jejich relativní hustota roste.

Při nedostatečně rychlém ochlazování nestabilizované austenitické oceli dochází na hranicích zrn k vylučování karbidů  $M_{23}C_6$ . Díky tomuto mlže obsah chromu lokálně klesnout pod 11,5 % nutných k zaručení korozivzdornosti, a to až na 6,5 %. Obnovení odolnosti je možné ohřátím oceli nad hodnotu rozpustnosti karbidů, výdrží na teplotě po dobu, než se karbidy rozpustí a následným ochlazením do vody, dříve než se začne zvětšovat zrno, jehož hranice již nejsou blokovány tolika vyloučenými precipitáty. Díky vysoké plasticitě a houževnatosti austenitické oceli se není třeba obávat praskání v důsledku pnutí.

Zejména u ocelí určených na svařování se precipitaci karbidů předchází snížení obsahu uhlíku pod 0,15 %. Při 0,02 % je inkubační doba vzniku karbidů bezpečná pro jakékoliv svařování. Nutnost vyhnout se setrvávání na teplotách mezi 600 a 900 °C, kde se tvoří fáze sigma, však nemizí. Oceli na odlévání však běžně takto nízké obsahy uhlíku nemívají, navíc jeho nedostatek vést ke snížení meze kluzu.

Druhou možností jak zamezit precipitaci karbidů je ocel stabilizovat. Tak se říká procesu, ve kterém se do oceli přidávají prvky s vyšší afinitou k uhlíku než ostatní legury. Pro austenitické oceli se používá titan a niob, které tvoří velice stabilní karbidy typu MC. Díky přidání těchto prvků se ve stabilizovaných ocelích vždy nachází alespoň trocha delta feritu.

Nestabilizované Cr-Ni oceli mají nízkou mez kluzu, ale prvotřídní plastické vlastnosti. Jejich tažnost dosahuje až 60 % a vrubová houževnatost až 300 J\*cm<sup>-2</sup>. Jelikož tepelné zpracování je, krom rozpouštěcího a stabilizačního žíhání, nemožné, zvyšovat mechanické vlastnosti se dá pouze zpracováním za studena nebo zvýšením obsahu dusíku. Ten do obsahu 0,2 % zvyšuje mechanické vlastnosti a nesnižuje plastické ani odolnost proti mezikrystalové korozi. Ve směsi s manganem, který zvyšuje rozpustnosti dusíku v matici, je možné jím legovat až do obsahu 0,6 %. Též vysoké obsahy chromu lehce zvyšují rozpustnost dusíku.

Rozpouštěcí žíhání probíhá běžně mezi teplotami 1050 a 1100 °C, po rozpuštění nežádoucích precipitátů následuje rychlé ochlazení ve vodě, než se začne příliš zvětšovat zrno. Vyšší teploty se nepoužívají, jelikož se při nich začíná tvořit delta ferit. Stabilizační žíhání se děje mezi teplotami 850 a 870 °C a po dobu 2 až 4 hodiny. Při této teplotě se uhlík v maximální míře váže na titan či niob. Vznikají stabilní karbidy a nitridy, zlepšuje se odolnost proti korozi a stabilita struktury za zvýšených teplot. [8],[7]

### 1.1.4 Duplexní

Takto se nazývají dvoufázové austeniticko-feritické oceli, v jejichž struktuře se vyskytuje zhruba ve stejném množství jak ferit tak austenit. Podíly fází závisí nejen na chemickém složení ale též tepelném zpracování. Obsahují velké množství chromu, v průměru nejvíce ze všech zmíněných druhů ocelí a jeho feritotvorný vliv je tedy třeba vyvažovat legováním niklem a to v koncentracích cca 5,5 až 8,5 %. Nikl se objevuje v koncentracích do 0,25 %. Uhlík běžně nepřesahuje obsah 0,03 %. Pro dosažení žádané struktury je třeba legovat velmi opatrně a přesně vyvážit podíly legovacích prvků. Malá změna složení může velmi změnit výslednou strukturu.

Při teplotě pod 1000°C vznikají intermediální fáze, stejně jako v jiných ocelích. Na zřetel je třeba brát několik faktů týkajících se duplexních ocelí:

- Difuzní rychlost je ve feritu mnohem vyšší než v austenitu. Například u chromu až stokrát.
- Fázové přeměny a precipitace se budou odehrávat pouze v jedné, vhodnější fázi.
- Rozložení prvků napříč fázemi není rovnoměrné, dochází k odmíšení a feritotvorné prvky se spíše objevují ve feritu, austenitotvorné v austenitu.

Na základě těchto informací se dá prohlásit, že strukturní změny budou obvykle probíhat ve feritu. Austenit bude zůstat nezměněný. Jeden z ukazatelů segregace v tuhém stavu je rozdělovací koeficient  $K$ .

Karbidy typu  $M_23C_6$  tvořící se na hranicích zrn jsou bohaté na chrom, který difunduje zejména z feritické fáze. Díky vyššímu obsahu chromu však oceli nejsou tolik náchylné ke vzniku mezikrystalové koroze ani po vzniku karbidů a dalších intermetalik. Fáze sigma se objevuje v duplexních ocelích velice brzo, již po pár minutách. Větší pravděpodobnost vzniku je však při ohřevu než chladnutí, v praxi se jí za normálních podmínek chladnutí není třeba obávat. Mezi teplotami 400 až 550°C dochází ke zvýšení tvrdosti duplexu, způsobené vznikem „křehkosti 475°C“ ve feritu. Na mikrostrukturu však nejsou pozorovatelné žádné změny.

Dvoufázové oceli mají určité výhody proti těm s pouze jedním druhem struktury. Ferit ve struktuře zajišťuje lepší pevnostní charakteristiky, tažnost zůstává zachována ale klesá vrubová houževnatost, pakliže je ferit převažující fází. Předností je odolnost proti křehkému porušení, protože feritická fáze zabraňuje šíření trhlin austenitické fáze. Oproti austenitickým ocelím mají nižší tepelnou roztažnost a proto i riziko praskání svarů je menší. Tváření duplexů je však kvůli vysoké mezi kluzu náročné. Další nevýhodou je snížená korozní odolnost v některých prostředích a nemožnost použití při teplotách vyšších než 300 °C.

Vytvrzování při tepelném zpracování probíhá ve dvou výrazných oblastech:

- 700- 1000°C, kdy se vylučuje fáze sigma, výrazně roste křehkost a není tedy vhodné na těchto teplotách setrvávat.
- 350 – 550°C, kdy se objevuje stárnutí 475°C, které při krátkých výdržích na teplotě zajistí zvýšení pevnosti při zachování uspokojivé tažnosti a houževnatosti.

Duplexní oceli se hodí i k odlévání. Mají dobrou slévatelnost umožňující výrobu složitých tvarů s tenkým průřezem a výskyt trhlin je malý. A díky snadnému svařování je jednoduchá i oprava odlitků. Legované do 4 % molybdenem. Místo stabilizování titánem a niobem se dnes preferuje snižovat obsah uhlíku a modifikovat dusíkem. Vzhledem

k vysoké tvrdosti (260HV) i dobré pasivační schopnosti jsou odolnější proti erozně korozním účinkům než podobně legované austenitické oceli. [1], [7]

## 1.2 Sféry využití vysoce legovaných ocelí

Ladislav Zemčík ve své literatuře [3] uvádí následující dělení:

- Otěruvzdorné - oceli dobře odolávající abrazi či erozním účinkům. Vyráběny jsou z austenitických ocelí s obsahem manganu 12 až 14 % a max 1,5 % uhlíku. Jsou těžko obrobitelné a proto se vytvářejí primárně odléváním. Vylučování karbidů je nežádoucí (přestože by mohly zvyšovat tvrdost) jelikož odčerpáváním manganu ( a popřípadě přísady chromu, který se používá pro další zlepšení vlastností) zvyšují jeho nutnou koncentraci ve vsázce. Vysoká abrazní odolnost je způsobena martenzitickou přeměnou pomocí plastické deformace, ke které dochází při tuhnutí odlitku.
- Korozivzdorné - tyto oceli je možné, díky jejich schopnosti pasivity, nasazovat k aplikaci i v agresivních prostředích. Pasivita je zaručena alespoň koncentrací chromu rozpuštěného v matici alespoň 11,5 %. Můžou mít jakoukoliv z výše uvedených struktur.
- Žáruvzdorné - nasazovány tam, kde je požadavek, aby ocel byla schopna odolávat okoujení v agresivních prostředích a za teplot vyšších než 600 °C. Žáruvzdornost je ovlivněna vrstvami oxidů na povrchu oceli, které vznikají jako reakce na prostředí. Legovány jsou chromem v hodnotách od 5 do 30 % a popřípadě niklem a dalšími prvky.
- Žárupevné - požadavkem na tyto ocele je, aby odolávaly tečení způsobené dlouhodobým zatížením, za vysokých teplot (míněny jsou teploty od 300 °C, ale na ty ještě není vždy nutno nasazovat vysoce legované oceli) a aby nedocházelo ke změně struktury. Materiál musí být samozřejmě zároveň i žáruvzdorný.
- Nástrojové - oceli pro odlévání nástrojů. Odlévání nástrojových ocelí má mnoho technických a ekonomických předností - úsporu materiálu, menší anizotropii vlastností, jemnou strukturu povrchu.

## 1.3 Vliv prvků

Legováním se rozumí přidávání prvků do oceli za účelem změny či dosažení fyzikálních a chemických vlastností, jaké by u nelegovaných ocelí nebyly možné, nebo by se jich dosahovalo složitěji. Hlavními důvody můžou být [2]:

- Zvýšení mechanických vlastností, tj. pevnosti a tvrdosti, při zachování vyhovující houževnatosti.
- Zvýšení prokalitelnosti pomocí prvků, které snižují kritickou rychlost rozpadu austenitu a tedy tvorby martenzitu
- Zmenšení sklonu k růstu austenitického zrna za vyšších teplot. Toho se dosahuje vyloučením disperzních karbidů a nitridů na hranice zrn.
- Vytvoření velice tvrdých, odolných, stabilních karbidů, které zvyšují tvrdost nebo žáruodolnost materiálu.

- Dosažení požadovaných fyzikálních vlastností jako magnetismus, určitá tepelná roztažnost, tepelná a elektrická vodivost.
- Zvýšení korozivzdornosti i v agresivních prostředích.

Doprovodnými efekty legování můžou být:

- Změna termodynamické stability tuhých roztoků
- Změna fyzikálních a chemických vlastností
- Vznik nových fází
- Změna mechanismu a kinetiky fázových přeměn v tuhém stavu.

## Mangan

Mangan je austenitotvorným prvkem, který zcela otevírá oblast gama. Nijak neovlivňuje korozivzdornost. Při obsahu manganu 35 % a více si železo udržuje austenitickou strukturu i při pokojové teplotě. Má malou difuzní rychlost a při vyšším obsahu v tavenině a vysoké rychlosti ochlazování je jeho difuze zcela potlačena. Též má velký sklon k odměšování. Ve slitinách s ocelí je část manganu rozpuštěna v matricích a část tvoří podvojný cementit  $(\text{Fe,Mn})_3\text{C}$ . Ve feritu zvyšuje jeho pevnostní vlastnosti a snižuje tažnost, obzvláště při obsahu nad 2 %. Zvyšuje rozpustnost uhlíku v austenitu, tím že sníží jeho aktivitu. Zvyšuje rozpustnost dusíku v austenitu. Výrazně ovlivňuje tepelné zpracování oceli. Zpomaluje totiž transformování austenitu v perlitické i bainitické oblasti, zabraňuje martenzitické přeměně. Zvyšuje náchylnost oceli k hrubnutí zrna. Je velice levným a dostupným prvkem.[7], [8]

## Křemík

Silně feritotvorný prvek. Má vysokou rozpustnost v železe, při 20 °C 14 % a s rostoucí teplotou se dále zvedá. Svou afinitou ke kyslíku zvyšuje odolnost proti oxidaci a bodové korozi. V koncentraci 3 – 4 % zamezuje náchylnosti k mezikrystalické korozi a zvyšuje odolnost proti korozi ve vroucí kyselině dusičné. Netvoří karbidy. [7], [8]

## Chrom

Chrom je feritotvorným prvkem úplně uzavírajícím oblast gama a základní přísadou korozivzdorných ocelí. Korozi zabraňuje tvorbou pasivační vrstvy. Při obsahu vyšším než 12 % neprochází soustava Fe-Cr fázovou přeměnou a zachovává si feritickou strukturu při jakékoliv teplotě. S přidáváním chromu stoupá pevnost a tvrdost, avšak ne tak rychle jako například přidáváním manganu nebo křemíku. Tažnost lehce poklesá. Chrom jednoduše tvoří karbidy a nitridy, proto je nutné obsahy uhlíku a dusíku v ocelích legovaných chromem dobře hlídat. Typy tvořících se karbidů závisí na obsahu chromu i uhlíku. U vysocelegovaných ocelí uhlík běžně nepřesahuje 0,08 % a dusík 0,3 %. Oceli s obsahem chromu nižším než 12% jsou samokalitelné a za obvyklých podmínek se transformuje austenit na martenzit. Zvyšuje odolnost v oxidačních prostředích a to i za vyšších teplot. [7], [8]



**Tabulka 1.2** Druhy karbidů v závislosti na obsahu chromu, [8]

Obsah chromu	Karbid
Nižší	$(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$ , obsah Cr až 20%
Vyšší	$(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ , obsah Fe 30 - 50 % $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$ , obsah Fe až 35 %

## Nikl

Nikl je silně austenitotvorný prvek, který výrazně rozšiřuje oblast gama. Netvoří pasivační vrstvy, přesto podporuje korozivzdornost a to tím, že zpomaluje difuzi dusíku a nelehko oxiduje. V soustavě Fe-Ni platí, že maximální rozpustnost ve fázi alfa je  $6,1 \pm 0,5$  %. Ve fázi gama to je až 54,6% při teplotě 300 °C. Při obsahu nad 7 % probíhá transformace austenitu na ferit bezdifúzně, a místo toho je aplikována přeměna kluzovým mechanismem. Při obsahu nad 30 % zůstává austenit zachován i při normální teplotě.

V soustavě Fe-Fe<sub>3</sub>C-N stačí ke stejnému účinku nižší obsahy. V ocelích dochází k nezanedbatelnému odmišení niklu, které se dá snížit výdrží na vysokých teplotách, nedá se však zcela odstranit. S uhlíkem netvoří karbidy, zcela se rozpouští v matici kovu. Snižuje rozpustnost uhlíku v austenitu. Zvyšuje pevnost, ne však dost na to, aby se jej vzhledem k jeho ceně oplatilo používat jen k tomuto účelu. Po tepelném zpracování lehce zvyšuje prokalitelnost a zjemňuje perlit. Používán v konstrukcích, kde je vyžadována vysoká houževnatost za nízkých teplot nebo odolnost proti organickým kyselinám a kyselině sírové. [7], [8]

## Molybden

V binární soustavě Fe-Mo již při 3 % zcela uzavírá oblast gama. V ternární soustavě Fe-C-Mo posouvá oblast gama doleva a k vyšším teplotám. Podílí se na vzniku pasivační vrstvy. Snižuje rozpustnost uhlíku v matici a urychluje precipitaci mnoha intermediálních fází. Rozpustný je v oceli jen částečně. Díl nerozpuštěný v matici tvoří karbid  $(\text{Fe,Cr,Mo})_{23}\text{C}_6$ . Při nízkém obsahu se tvoří podvojný cementit  $(\text{Fe,Mo})_3\text{C}$ , ve kterém můžou být rozpuštěny až 4 % molybdenu. Ve slitině s chromem rozšiřuje oblast výskytu fáze sigma. Při vyšších obsazích molybdenu je nahrazena fází chí bohatou na molybden. Při výskytu v jakékoliv formě zvyšuje tvrdost. Je vhodný k legování ocelí s martenzickou přeměnou, jelikož snižuje teploty jejího začátku a konce. Po zakalení posouvá teplotu rozpadu martenzitu naopak k vyšším teplotám a tím jej stabilizuje. Molybden omezuje výskyt vysokoteplotní popouštěcí křehkosti, proto je důležitou přísadou odlitků o velkých rozměrech nebo součástí pracujících při kritických teplotách. Kvůli své ceně je ale používán pouze v situacích bez lepšího řešení. [2], [7], [8]

## Wolfram

Wolfram podporuje oblast feritu a s uhlíkem tvoří karbidy o velké tvrdosti. Rozpouští se v matici, cementitu a při vyšších obsazích tvoří vlastní karbidy nebo intermetalické fáze (Fe<sub>2</sub>W). S teplotou tání 3422 °C je nejobtížněji tavitelný kov a vhodnou a často používanou legurou žárupevných ocelí. Snižuje rychlost difuze uhlíku v železe alfa i gama. V nízkolegovaných ocelích zjemňuje lamely perlitu čímž zvyšuje pevnost. Jako levnější varianta molybdenu se dá přidávat na snížení vysokoteplotní popouštěcí křehkosti, i jeho účinek je však nižší. [2], [8], [11]

## Vanad

Vanad je feritotvorným prvkem. V binární soustavě Fe-V již při velmi malých obsazích (1,2 %) uzavírá oblast gama. V rozmezí obsahu 43 ÷ 53 % se tvoří křehká fáze sigma stabilní do teploty 1234 °C. S uhlíkem tvoří velmi stabilní karbid VC (rozpuštěný v oceli označován jako  $V_4C_3$  nebo  $VC_{0,89}$ ) s obrovskou tvrdostí 2500HV. U některých značek oceli se dá využívat ke zjemnění zrna. [8]

## Dusík

U nízkoalegovaných ocelí je jeho přítomnost nežádoucí. Rozpouští se v nich intersticiálně, ale míra rozpustnosti v nelegované soustavě je malá, setiny procent a méně. Objevuje se tedy hlavně ve formě nitridů, které se vylučují na hranicích primární zrn a skluzových rovinách. Nitridy které jsou spojovány se efektem stárnutím oceli - zhoršením tažnosti a vrubové houževnatosti. Může být tedy příčinou lomu po hranicích zrn. Též se podílí na vzniku popouštěcí křehkosti. Druhou nežádoucí formou, kterou může nabývat, jsou bubliny. Vzniku nevhodných nitridů se dá přecházet legováním titanem, hliníkem nebo zirkoniem.

Dusík je za leguru považován pouze u moderních vysokolegovaných ocelí, kde je pro svou schopnost rozšiřovat oblast gama levnou náhradou drahého niklu. Zajít se dá dokonce tak daleko, že nikl je zcela nahrazen kombinací manganu a dusíku a vzniká austenitická struktura s dostatečným obsahem chromu aby byla zajištěna též korozi-vzdornost. V takovýchto ocelích, kde obsah manganu, zvyšujícího rozpustnost dusíku v austenitu, je 14 - 17 %, se obsah dusíku může vyšplhat až na 0,42 %. Matrice obohacená dusíkem má zvýšenou mez kluzu.

Má příznivý vliv na citlivost oceli k mezikrytalové korozi – nejspíše tím, že při vazbě na karbidy chromu zvětšuje jejich mřížkové parametry a tím zvyšuje náročnost tvorby a růstu těchto sloučenin. Jeho přítomnost v oceli v jakékoliv formě též snižuje difuzivitu uhlíku a chromu. [2], [7], [8]

## Měď

Slabě stabilizuje austenit. Zvyšuje pasivační schopnost materiálu, tím posiluje efekt molybdenu a často se s ním používá v kombinaci. Maximální rozpustnost mědi v austenitu jsou 3 %. [8]

## Titan

Podporuje růst delta feritu. Má silnou afinitu k uhlíku a proto se používá ke stabilizování oceli. Titan s uhlíkem tvoří stabilní a neproblémové karbidy TiC, snižuje tak křehkost materiálu a náchylnost k mezikrytalové korozi. Reaguje i s dusíkem za vzniku karbonitridů Ti(N,C) nebo se částečně rozpouští v matici železa, nejčastěji delta feritu. Stechiometrický poměr TiC je 4:1, ale kvůli vzniku různých dalších sloučenin je nutno dodávat titan v pěti nebo šesti násobku obsahu uhlíku. [8]

## Niob

Podporuje růst delta feritu. Má silnou afinitu k uhlíku a proto se používá ke stabilizaci. [8]

## Uhlík

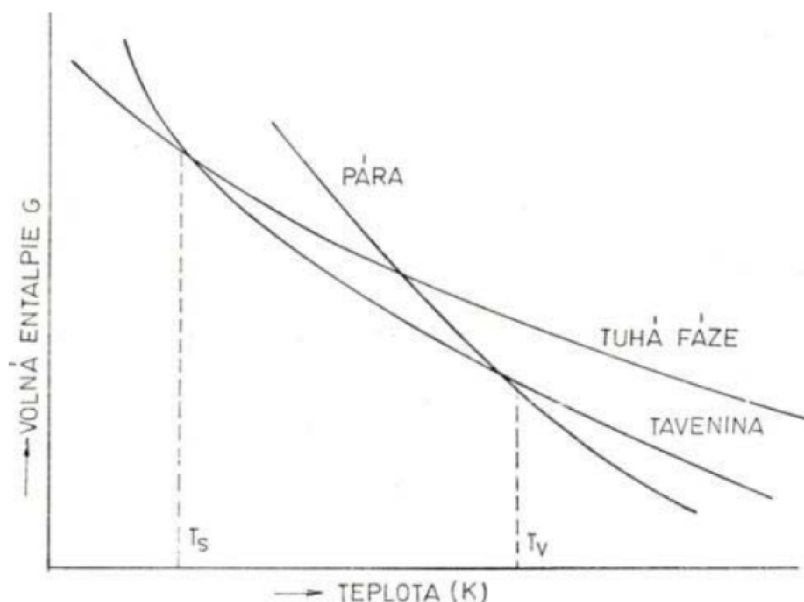
Silně austenitotvorný prvek, zvyšuje pevnostní charakteristiky. Je jednou z příčin mezikrytalové koroze. [7]

## 2 Krystalizace oceli

Krystalizace je přeměna kapalně fáze na tuhou. V kapalině při chladnutí vznikají a zanikají zárodky tuhé fáze, z nichž některé, po překročení kritické velikosti, začnou stabilně růst. Základní podmínkou pro uskutečnění tohoto procesu je dostatečně velké přechlazení kapaliny, které vytvoří hnací energii pro vznik nové fáze, o velikosti

$$\Delta G = G_L - G_S \quad (2.1)$$

O stabilitě nové fáze totiž rozhodují termodynamické podmínky. Stabilita soustavy roste s tím, jak klesá její celková volná entalpie, jak je vidět na obr. 2.1. O počátku přeměny rozhodují též kinetické faktory - teplotní přechlazení, koncentrační přesycení,



**Obrázek 2.1:** Závislost volné entalpie na teplotě při změnách skupenství, [12]

Nukleace nové fáze na počátku krystalizace se dá dělit na spontánní nukleační pochody – homogenní – a pochody vzniklé v důsledku vnějšího zavinění – heterogenní. Při přeměně fází se dá mluvit i o nukleaci pevné fáze v pevné fázi, následující kapitoly a vztahy se však vztahují pouze k nukleaci pevné fáze v tavenině. [12], [13], [14], [15]

### 2.1 Homogenní nukleace

Nová fáze vzniká bez pomoci cizích zárodků. V tavenině vznikají shluky atomů, které se následně rozpadnou nebo dále rostou. Stabilní zárodek vzniká, pakliže jeho volná entalpie se stane nižší než je taveniny.

Schématicky se změna volné entalpie spojená s nukleací zárodku dá vyjádřit jako:

$$\Delta G = \Delta G_{objemu} + \Delta G_{povrchu} \quad (2.2)$$

Uvažujeme, že vznikající zárodek je kulového tvaru.

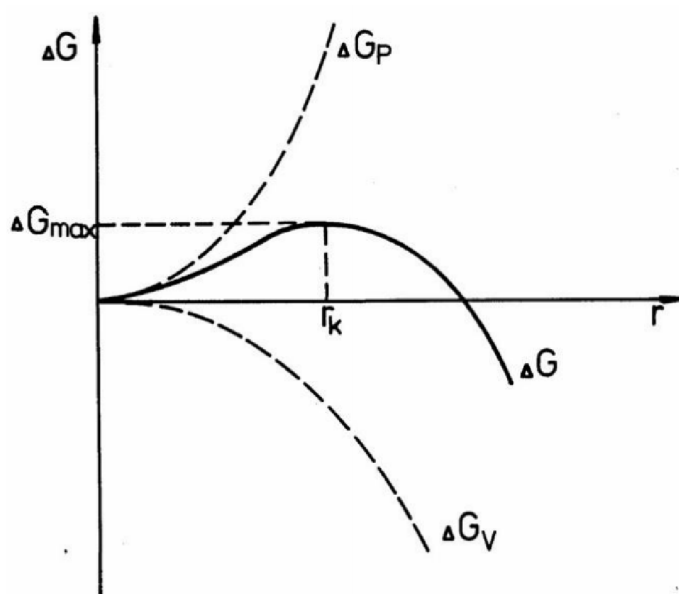
$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{LK} \quad (2.3)$$

Kde:  $r$  - poloměr zárodku [m],  $\Delta G_v$  - objemová změna volné entalpie [J],  $\sigma_{LK}$  - povrchové napětí [Pa]

Objemová změna volné entalpie je dána rozdílem volných entalpií původní a nové fáze.

$$\Delta G_v = G_{likvid} - G_{solid} = \Delta H - T_s \Delta S \quad (2.4)$$

Kde:  $\Delta H$  - změna entalpie při tuhnutí [J],  $\Delta S$  - změna entropie při tuhnutí [ $\text{JK}^{-1}$ ],  $T_s$  - teplota tavení [ $^{\circ}\text{C}$ ]



**Obrázek 2.2:** Závislost volné entalpie na poloměru zárodku, [16]

Z obrázku 2.2 jde vidět, že po překročení hodnoty  $r_k$ , kritického poloměru, trvale klesá hodnota volné entalpie zárodku. Pakliže zárodek přesáhne  $r_k$ , stává se stabilním a nadále rostoucím. Hodnota  $r_k$  se získá vypočtením maxima z křivky  $\Delta G$ , čili derivací rovnice (2.3) podle  $r$ .

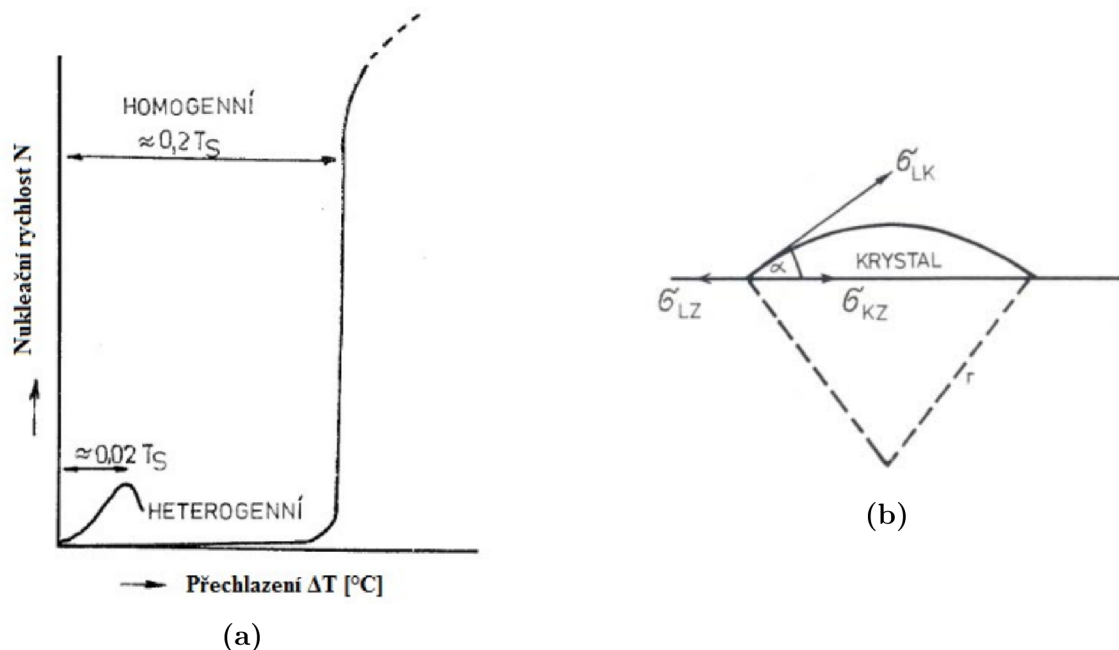
$$r_k = \frac{2\sigma_{LK}}{\Delta G_v} \quad (2.5)$$

Dosazením  $r_k$  do rovnice (2.3) získáme:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{LK}^3}{3\Delta G_v^2} \quad (2.6)$$

Kde:  $\Delta G^*$  - volná entalpie potřebná pro vznik homogenního zárodku.

Homogenní nukleace je však spíše teoretickým případem. Naprosto čistou látku je velice obtížné získat, navíc výrazným faktorem je vliv stěny formy, který se v klasických



**Obrázek 2.3:** (a) Závislost růstu homogenního a heterogenního zárodku na přechlazení, [12], (b) Schéma růstu heterogenního zárodku [12].  $\sigma_{LK}$  - povrchové napětí mezi taveninou a krystalem,  $\sigma_{LZ}$  - povrchové napětí mezi taveninou a heterogenním zárodkem,  $\sigma_{KZ}$  - povrchové napětí mezi krystalem a heterogenním zárodkem

slévárenských postupech nedá zanedbat. Homogenní nukleace pro svůj vznik potřebuje velmi výrazné podchlazení, cca  $0,2 T_{\text{tuhnutí}}$ . [12], [13], [14], [16]

## 2.2 Heterogenní nukleace

Heterogenní nukleace je mnohem méně energeticky náročná. Nutné podchlazení je pouze cca  $0,02 T_{\text{tuhnutí}}$  (obr. 2.3a). Krystalizace ocelových odlitků vždy probíhá heterogenně, příčinou je přítomnost mnoha částic cizích fází a vliv stěny formy, u kterého záleží na chemickém složení i reliéfu jejího povrchu.

Dalším výrazným vlivem, který u homogenní nukleace vůbec neexistuje, je úhel  $\alpha$  smáčivosti mezi vznikajícím krystalem a cizím zárodkem. Čím menší je úhel  $\alpha$ , tím menší je i energie nutná pro vznik nového krystalu. Jak je patrné z obr. 2.3b [12], [13]:

- $\alpha = 180^\circ$ , pak  $\Delta G_{\text{homogenní}} = \Delta G_{\text{heterogenní}}$
- $\alpha = 0^\circ$ , ideální případ, krystalizace by mohla probíhat zcela bez přechlazení
- $0^\circ < \alpha < 180^\circ$ , pak  $\Delta G_{\text{heterogenní}} < \Delta G_{\text{homogenní}}$

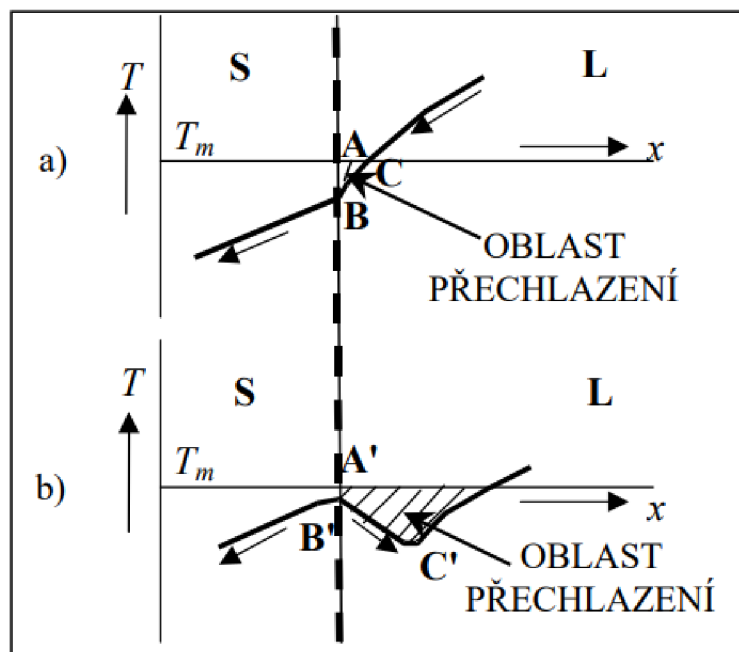
Energie potřebná pro vznik zárodku při heterogenní nukleaci je pak dána vztahem [12], [13]:

$$G^* = \frac{4\pi\sigma_{LK}^3(2 - 3\cos\alpha + \cos^3(\alpha))}{3\Delta G_v^2} \quad (2.7)$$

## 2.3 Teplotní podmínky růstu krystalů

Pro plynulý růst krystalu je nutné zajistit stálý odvod skupenského tepla krystalizace od fázového rozhraní krystalu vznikajícího v tavenině. Teplotní gradient  $G_L$  se

nazývá kladným, je-li před rovinou krystalizace teplota vyšší než na fázovém rozhraní a v tuhé fázi. V opačném případě se jedná o gradient záporný. [15]



**Obrázek 2.4:** Rozdělení teplot na fázovém rozhraní krystal/tavenina, a) při pomalém růstu krystalu, b) při rychlém růstu krystalu. [15]

Na obrázku 2.4a) je znázorněn případ, kdy skupenské teplot je odváděno krystalem. Tavenina přiléhající k povrchu rozhraní je přechlazená, teplota je v ní nižší než potřebná pro rovnovážnou krystalizaci. Skupenské teplo je odváděno ve směru opačném k růstu krystalu. Šrafováním je označena oblast přechlazení, která se se zpomalením ochlazování zmenšuje. Tento případ odpovídá velmi pomalému růstu krystalu, kdy fázové rozhraní je rovinné. Jakákoliv nerovnost na rozhraní rychle zaniká [15] Chemickou heterogenitu, vznikající na fázovém rozhraní, stihá být vyrovnávána difúzí a vlastním pohybem taveniny. [12]

Na obr. 2.4b) je vidět případ, kdy je tekutá fáze silně přechlazená.  $G_L$  je to v tomto případě záporná. Pakliže se vytvoří na rozhraní nerovnost, pak rychle dochází k jejímu růstu převážně ve směru odvodu tepla - do taveniny. Rovinné rozhraní se začíná rozpadat a vzniká dendritická struktura, jejíž charakteristickým znakem je vysoká rychlost krystalizace. [15]

## 2.4 Makroskopické uspořádání zrna

V makrostruktuře odlitku lze teoreticky sledovat tři oblasti (obr. 2.5):

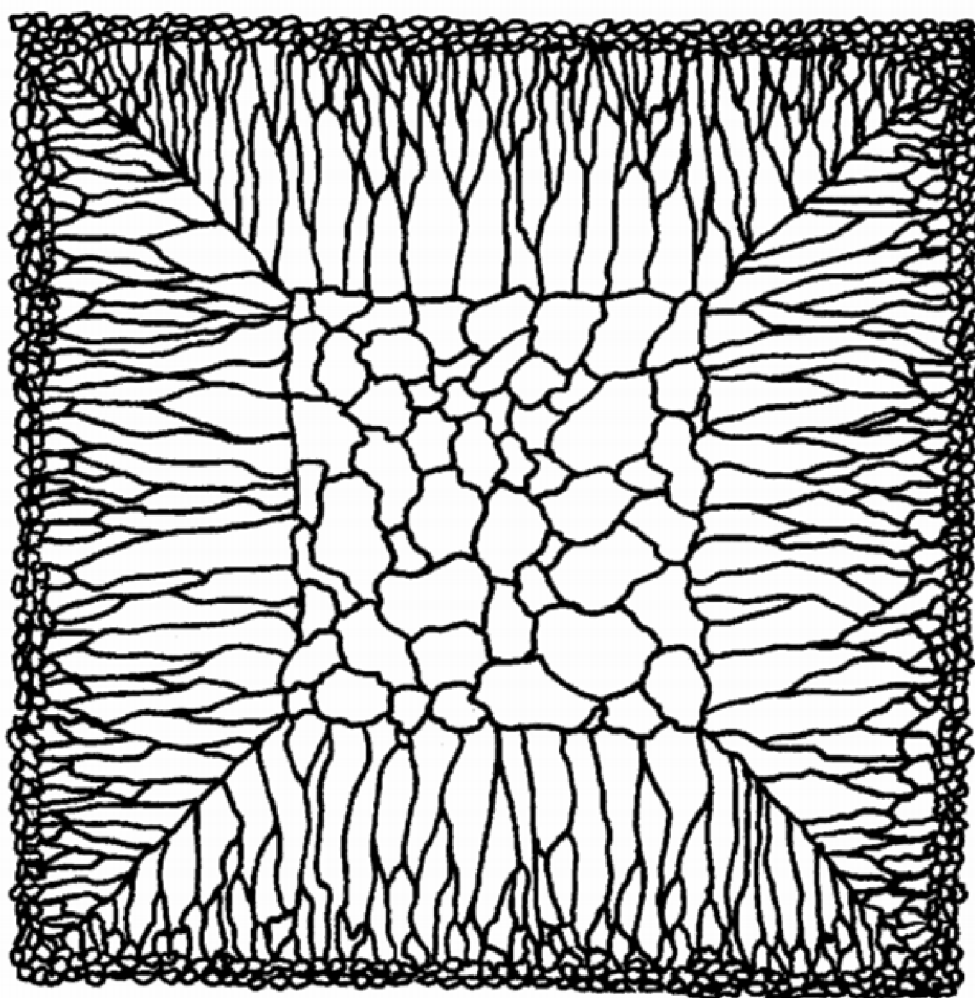
1. Oblast jemných, rovnoosých, náhodně orientovaných zrn, přiléhajících ke stěně.
2. Oblast kolumnárních, paralelně orientovaných zrn.
3. Oblast poměrně velkých, rovnoosých zrn ve středu odlitku.

Poměr množství středových a kolumnárních zrn, z nichž ty první zaručují izotropní vlastnosti odlitku a ty druhé anizotropní, je důležitým faktorem výsledného chování odlitku, a tedy ovlivňuje vhodnost jeho použití. [16, 17]

Okrajová jemná zrna nukleují na stěně formy heterogenním způsobem, vyvolaným tepelným přechlazením taveniny přiléhající ke stěně formy. Rozsah nukleace je určen tím, kolik vhodných míst pro nukleaci zárodků stěna formy poskytuje. Zrna jsou zpravidla rovnoosá a náhodně orientovaná.[16, 17]

Oblast okrajových a středových rovnoosých zrn je spojena kolumnárními zrny. Většina jich vzniká ze zárodků okrajové oblasti a rostou až dokud nenarazí na středová zrna. Osy zrn jsou rovnoběžné se směrem maximálního tepelného toku. Primární osy dendritů jsou dominantní oproti sekundárním, či dendritům nerostoucím ve směru maximálního tepelného toku.[16, 17]

Oblast středových rovnoosých zrn se vyznačuje větším zrnem, než okrajová oblast a též nahodilou orientací. Příznivé podmínky pro vytvoření této oblasti jsou nízká lící teplota a vysoký obsah legujících prvků. [16, 17]



Obrázek 2.5: Teoretická struktura zrn odlitku, [17]

## 3 Segregace a strukturní stabilita

Krystalové poruchy a strukturní nehomogenity kovové matrice, jako hranice zrn, mezifázová rozhraní, shluky dislokací a vakance, vrstevné poruchy, zkrátka místa s vysokou volnou entalpií, shromažďovateli vměstků, vznikajících intermediálních fází a vůbec nečistot oceli, pro které je jednodušší a energeticky výhodnější shlukovat se v těchto místech a svou koncentrací v těchto oblastech způsobují nehomogenitu oceli, zhoršují její vlastnosti a mohou způsobovat předčasné porušení. Nejčastějšími degračními účinky spojenými se segregací příměsí jsou [2]:

- popouštěcí křehkost, způsobená fosforem sírou, cínem, astatem,...
- radiační křehnutí
- vodíkové křehnutí (interakce povrchově aktivních prvků s vodíkem)
- korozní praskání
- žíhací trhliny ve svarových spojích a mnoho dalších

Doprovodné a legující prvky nejsou nikdy rozděleny napříč materiálem rovnoměrně. U vícetřížkových soustav se tedy nedá vyhnout vzniku intermediálních fází, z nichž některé i v malém množství mohou velice pozměňovat vlastnosti oceli.

### 3.1 Čistota

Čistotou je myšleno množství a charakteristika doprovodných a škodlivých příměsí, které se dělí na [2]:

- škodlivé příměsí a povrchově aktivní prvky, např. fosfor, síra, měď, astat, cín, olovo
- plyny, tedy vodík, dusík a kyslík
- doprovodné a technologické přísady, jako např. mangan, křemík, hliník, vápník

Doprovodné a znečišťující prvky mohou být rozpuštěny v matici nebo vyloučeny jako sekundární fáze. O jejich tvorbě nerozhoduje pouze průměrný obsah v materiálu, protože ten se může lokálně, vlivem mikrosegregace, velmi lišit. [2]

Mechanické vlastnosti materiálu nejvíce ovlivňují a jsou tedy nejméně žádané strukturně usměrněná distribuce vměstků a intermediálních fází a to v těchto místech [2]:

- v mezidendritických prostorách, může vést k mezidendritickému lomu a jeho nejčastějšími příčinami jsou sulfidy manganu II. typu, karbidy a karbonitridy niobu
- na hranicích primárních austenitických zrn, může vést k lasturovým lomům způsobovanými nitridy hliníku, sulfidy chromu atd.
- na hranicích sekundárních austenitických zrn, může vést ke kamenitým lomům, způsobovaných precipitací sulfidu manganu při přehřátí



**Tabulka 3.1** Velikosti nehomogenit [2]

Charakteristika	Rozměr [cm]	Příklady charakteristického znečištění
vycezeniny	$10^0$ až $10^1$	makrosegregace síry a fosforu, nahromadění oxidických a sulfidických vměstků
mezidendritické prostory	$10^{-1}$ až $10^{-3}$	dendritická segregace legur i doprovodných prvků, místa vzniku vměstků
hranice primárních a sekundárních austenitických zrn	$10^{-4}$ až $10^{-5}$	segregace legur i doprovodných příměsí a následně vznik sulfidů, nitridů, karbosulfidů atd.
hranice zrn	$10^{-6}$ až $10^{-9}$	segregace prvků

Výskyt uvedených lomů je běžně spojen s poklesem houževnatosti a plasticity. Mechanické vlastnosti kovových materiálů jsou vměstky a intermediálními fázemi negativně ovlivněny především proto, že v okolí vměstků díky rozdílné mikrostruktuře vznikají vnitřní napětí a ty se dále skládají s vnitřními pnutími způsobenými rozdílnými tepelnými roztažnostmi vměstků a kovové matrice. [2]

Potlačit vznik vměstků a nebo jejich negativní vliv je možné snížením obsahu škodlivých prvků a nebo modifikací vměstků. Tou se rozumí změna typu vměstku na méně škodlivý typ. [2] Možná chemická a strukturní heterogenita může nabývat mnoha rozměrů, jak k vidění v tabulce 3.1.

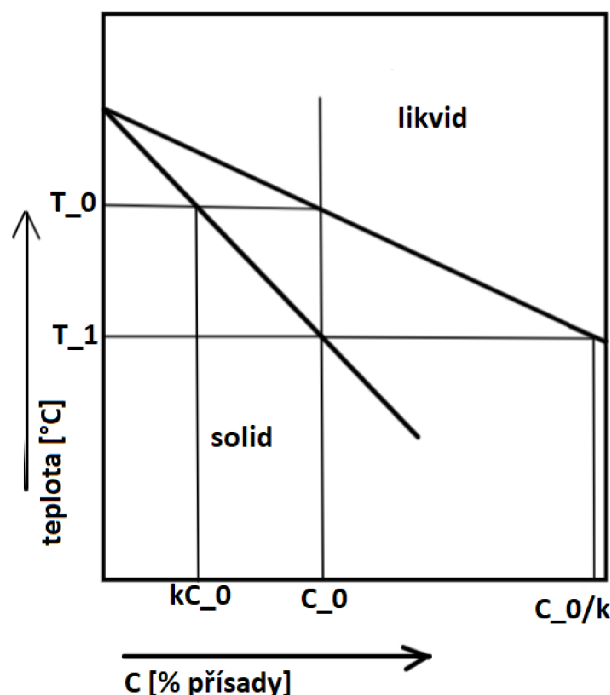
## 3.2 Rozdělení prvků mezi tekutou a tuhou fází

V kapitolách o nukleaci jsme se zabývali tuhnutím pouze čistých kovů, ale krystalizace slitin, obsahujících přísady i nečistoty, je složitější. Na rozdíl od čistých kovů neprobíhá při konstantní teplotě, ale v rozmezí a krystalizující fáze má jiné chemické složení než matečná tavenina, z níž se tuhá fáze tvoří. Rozdíl mezi výchozí koncentrací prvku v tavenině a jeho koncentrací v utuhlé fázi je vyjadřován pomocí rozdělovacího koeficientu respektive podle indexu segregace. [1, 12]

Pro zadefinování rozdělovacího koeficientu si nejprve představme, že tavenina má v sobě rozpuštěný prvek  $i$  (ať už přísadový, příměsový nebo jako nečistotu) o koncentraci  $C_0^{(i)}$ . Při teplotě  $T_{likvid}$  se z taveniny začínají heterogenní nukleací vylučovat krystaly o nové koncentraci prvku  $C_s^{(i)}$ . Poměr koncentrací prvku v tuhé fázi a v tavenině při teplotě tavení představuje rozdělovací koeficient prvku  $i$  mezi tuhou a kapalnou fází a značí se symbolem  $k$  [1, 12]

$$k^{(i)} = \frac{C_s^{(i)}}{C_0^{(i)}} \quad (T = T_{likvid}) \quad (3.1)$$

Kde:  $C_0^{(i)}$  - koncentrace prvku  $i$  v tavenině při teplotě  $T_{likvid}$ ,  $C_s^{(i)}$  - koncentrace prvku  $i$  v tuhé fázi při  $T_{likvid}$



**Obrázek 3.1:** Schéma podmínek krystalizace tuhé fáze v tavenině o koncentraci příměsi  $C_0^{(i)}$  [1]

Obdobně se určuje rozdělovací koeficient pro teplotu  $T_{solid}$ , jako poměr utuhlé fáze s koncentrací prvku  $C_0^{(i)}$  a zbylé mezidendritické taveniny s koncentrací prvku  $C_l^{(i)}$  při teplotě  $T_{solid}$

$$k^{(i)} = \frac{C_0^{(i)}}{C_l^{(i)}} \quad (T = T_{solid}) \quad (3.2)$$

Kde:  $C_0^{(i)}$  - koncentrace prvku  $i$  v tuhé fázi při teplotě  $T_{solid}$ ,  $C_l^{(i)}$  - koncentrace prvku  $i$  v tavenině při  $T_{solid}$

Pro lepší pochopení je přiložen obrázek 3.1. Znázorňuje takzvanou negativní segregaci, což znamená, že rozdělovací koeficient  $k$  je menší než 1. Je procesem eutekticky tuhoucích slitin. Pozitivní segregace, kdy rozdělovací koeficient je vyšší než 1, se objevuje u peritekticky tuhoucích slitin.

Součin rovnic (3.2) a (3.1) dává index segregace odměšujícího prvku  $I_s^{(i)}$ , který se používá k vytvoření představy o míře dendritického odměšení. Je dán podílem maximální a minimální možné koncentrace odměšujícího prvku. [1]

$$I_s^{(i)} = \frac{C_s^{(i)}}{C_l^{(i)}} = (k^{(i)})^2 \quad (3.3)$$

Rozdělovací koeficient prvku vylučujícího se do tuhé fáze z taveniny je závislý na několika faktorech, jako je rychlost tuhnutí, velikost difuzní zóny, difuzivita prvku a

**Tabulka 3.2** Rovnovážné rozdělovací koeficienty  $k_0^{(i)}$  příměsí v tavenině železa podle [18], část

Prvek „i“	$k_0^{(i)}$	Prvek „j“	$k_0^{(j)}$	Prvek „i“	$k_0^{(i)}$
H	0,32	Ar	<0,001	Zr	0,42
B	0,05	Ti	0,34	Nb	0,22
C	0,13	V	0,82	Mo	0,72
N	0,28	Cr	0,9	Ag	0,09
O	0,13	Fe	1	Sn	0,27
Mg	0,17	Co	0,85	Sb	0,13
Al	0,87	Ni	0,69	La	0,04
Si	0,64	Cu	0,8	Ce	0,02
P	0,13	Zn	0,77	W	0,85
S	0,06	Y	0,05	Au	0,31

tyto parametry jsou zase ovlivňovány technologickým postupem. Rozdělovací koeficient se kvůli tomu rozděluje na rovnovážný  $k_0^{(i)}$  – pro případ pomalého tuhnutí nebo případ, kdy dochází k dokonalému míchání taveniny a koncentrace prvku v tavenině na konci krystalizační fronty se nemění a zůstává na hodnotě  $C_0^{(i)}$  [1] [12] – a efektivní koeficient  $k_{ef}^{(i)}$ , jenž vyjadřuje rozdělení prvku mezi fáze složitějšího - reálnějšího - modelu. Mezi rozdělovacími koeficienty existuje následující vztah [1, 12]:

$$k_{ef}^{(i)} = \frac{k_0^{(i)}}{k_0^{(i)} + (1 - k_0^{(i)})e^{-(v\delta)/D_l^{(i)}}} \quad (3.4)$$

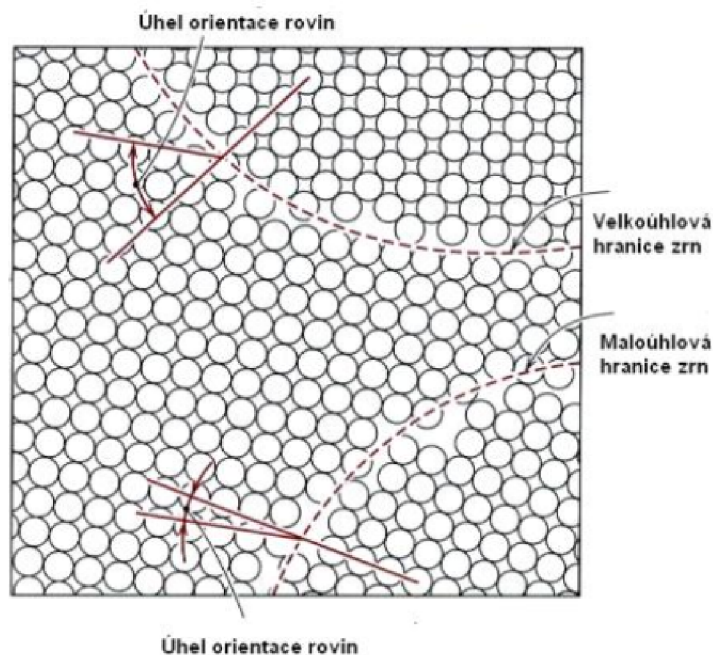
Kde:  $v$  - rychlost postupu krystalizační fronty [cm/s],  $\delta$  - tloušťka difuzní zóny v tavenině při rozhraní tuhé fáze a taveniny,  $D_l^{(i)}$  - difuzní koeficient odměšujícího prvku v tavenině

Pro velmi malé rychlosti  $v \rightarrow 0$  se bude efektivní koeficient rovnat rovnoměrnému a odměšování bude výrazné. Naopak při  $v \rightarrow \infty$  se efektivní koeficient bude blížit jedné a k odměšování prvku vůbec nedojde. Velikost rovnovážných koeficientů je uspořádána podle atomových čísel prvků v tabulce 3.2.

Data pro vodík a dusík uvedená v tabulce se vztahují k tuhému roztoku Fe- $\alpha$ . V austenitu je odměšování méně výrazné a koeficienty jsou  $k_0^{(H)} = 0.48$  a  $k_0^{(N)} = 0.51$ . Prvky s koeficientem menším než 0,15 jsou považovány za velmi silně odměšující. [1]

### 3.3 Dendritická segregace

Každá ocel tuhne dendriticky, proto když se ve spojitosti s ní často mluví o dendritické segregaci, ale je to poddruh mikrosegregace. Je důsledkem nerovnoměrného tuhnutí vícesložkových soustav. Vede k nerovnoměrnému rozložení legur a doprovodných prvků, vznikají mikroskopické lokální rozdíly ve složení oceli. Míra odmíšení je určena materiálovými konstantami (difuzitiva v tuhé i kapalné fázi, rozdělovací koeficienty a další) i metalurgickou technologií a podmínkami tuhnutí. [2] Dendritickou segregací se rozumí zatékání taveniny obohacené o odměšující prvek mezi již utužené dendrity, ve kterých je koncentrace odmíšeného prvku nižší (to pro případ negativní se-



**Obrázek 3.2:** Schéma nízkoúhlové a vysokoúhlové hranice zrna [20]

gregace, kdy rozdělovací koeficient prvku  $k$  je menší než 1; v případě pozitivní segregace je situace opačná). [1, 12]

Nerovnoměrné rozložení příměsí vede ke vzniku nestabilních precipitátů, nejčastěji na hranicích zrna či vrstevných poruchách - místech s vysokou energií hranice. Strukturní heterogenita je nežádoucí a dále zhoršuje vlastnosti oceli, již tak poznamenané odmíšením legur. [2]

### 3.4 Hranice zrn

Na stavbě hranic závisí mnoho charakteristik oceli – odpor proti plastické deformaci, korozní chování, relaxační pochody a i magnetické vlastnosti. Hranice zrn je rozdíl v orientaci krystalografické mřížky stýkajících se krystalů. Polohy atomů v těchto místech neodpovídají přesně ani jedné orientaci, jsou jakýmsi kompromisem a často se oblast jejich okolí neliší pouze fyzikálně ale též chemicky. Rozložení atomů však není náhodné, zjednodušeně se dají rozlišit na dva druhy – nízkoúhlovou a vysokoúhlovou. Vyšší úhel rozdílu zvyšuje potenciální energii hranice a zvětšuje pole napětí kolem ní. [4], [19]

#### Nízkoúhlová hranice

Rozdíl v orientaci zrn je menší než  $15 - 20^\circ$ . Dá se jednoduše popsat pomocí dislokační teorie, která udává lineární vztahy mezi úhlem styku, počtem dislokací a celkovou energií dislokací. V praxi používaných materiálech se však nízkoúhlové hranice nacházejí zřídka (obr. 3.2). [4]

#### Vysokoúhlová hranice

Krom několika speciálních případů úhel styku téměř neovlivňuje energii hranice. Co však ovlivňuje je délka periody, s jakou se opakuje určitá stavební jednotka mřížky hranice a počet sekundárních dislokací v těchto strukturních jednotkách. Speciální případy mají tuto strukturní jednotku krátkou. Čím delší jednotka je, tím větší je potenciální energie hranice a snadněji dochází k difuzi a segregaci (obr. 3.2). [4]

## 3.5 Segregace na hranicích zrn

Pakliže vstup příměsi do oblasti hranice může snížit její energii, beze sporu se tak stane. V hranici se pak zvyšuje koncentrace dané příměsi a dochází k takzvané *mezikrystalové segregaci* (též nazývané vnitřní absorpce). [4], [19]

Existuje mez, do níž obohacování rozhraní příměsemi nemusí nutně souviset s tvorbou nové fáze, avšak po ochlazení pak mezikrystalové hmota může vykazovat přesycení a může stejně dojít k vyloučení nové fáze ve formě jemné disperze. Rozhraní zrn pak jsou nestejnorodá, přestože podle diagramu měla být výsledná struktura jednofázová. [4]

## 3.6 Koroze

Vystavení oceli agresivnímu prostředí se projevuje korozí materiálu, což je samovolně probíhající proces chemického nebo chemicky-fyzikálního znehodnocování materiálu. Průběh koroze souvisí se snižováním volné entalpie soustavy. Zpravidla jsou iniciačními body koroze právě strukturní nebo krystalické poruchy, jejichž lokální volná entalpie je vysoká. [2]

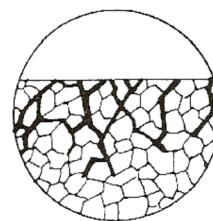
Nejběžnějším korozním prostředím je zemská atmosféra. Kyslík je výrazné korozní činidlo a mnoho dalších látek vyskytujících se v atmosféře též do různé míry napomáhá korozi. Síla vlivu se lokálně mění. Příkladem za všechny je přímořské prostředí, kde se k vlivu kyslíku přidává působení solí z mořské vody. Při ukládání oceli přímo do půdy nebo vody je samozřejmě také nutno vysledovat agresivitu daného prostředí. [2]

Koroze probíhá chemicky či elektrochemicky a způsobuje různé druhy poškození (rovnoměrné, důlkové, štěrbinové a další), z nichž my se zaměříme na mezikrystalové, které bude popsáno podrobněji, protože je jediným korozním napadením, kterého je objektivně třeba se obávat u vysoce legovaných ocelí. [2]

Vlivem tvorby intermediálních fází (a zejména karbidů a nitridů) s vysokým obsahem chromu totiž mohou vznikat v oceli místa ochuzená o chrom, která mají nižší korozivzdornost než okolní matrice. V těchto místech, a zejména na hranicích zrn, může výskyt těchto struktur vést ke vzniku mezikrystalové koroze. Obzvláště může být touto korozí postižena tepelně ovlivněná oblast po svařování. [1], [4] Ochranou proti mezikrystalové korozi je buď snížení obsahu uhlíku na koncentraci, která se rovná nebo je menší, než je rozpustnost uhlíku v matrici, nebo legováním oceli prvky s vyšší afinitou k uhlíku než má chrom. Vyšší afinitu mají titan, niob, tantal a legování těmito prvky za účelem tvorby méně škodlivých karbidů se říká stabilizace.[1]

### 3.6.1 Mezikrystalová koroze

Zvláště nebezpečná je u austenitických ocelí, jelikož díky rovinnému uspořádání dislokací v FCC mřížce, které má nízkou energii vrstevné chyby, mnohem snadněji dochází ke koroznímu praskání oceli, pokud je již napadena. [4], [19] Ač nazývána mezikrystalová, začíná jako každá jiná koroze na povrchu materiálu v bodech, kde se hromadí nečistoty a ty snižují odolnost proti korozi. Velice malé množství nečistot poté stačí k dalšímu šíření koroze do mezikrystalových prostor. Při větší míře znečištění může koroze pronikat dokonce do vnitřků zrn. [4], [19]



**Obrázek 3.3:** Mezikrystalová koroze [2]

## 3.7 Doba tuhnutí

Velikost odměšení je, stejně jako mnoho dalších parametrů, úzce spojena s rychlostí krystalizace. Ta je primárně ovlivňována tloušťkou stěny odlitku, materiálem formy a použitím chladítek a také mírou přehřátí oceli. N. Chvorinov [21] pro základní odhad doby tuhnutí odlitku udává vztah:

$$\frac{V_{odlitku}}{S_{odlitku}} = k_{tuhnuti} \cdot \sqrt{\tau_{tuhnuti}} \quad (3.5)$$

Kde:  $V$  - objem odlitku [ $m^3$ ],  $S$  - obsah odlitku [ $m^2$ ],  $V/S$  - relativní tloušťka označována jako  $R_e$ ,  $k$  - konstanta tuhnutí [ $cm \cdot (min)^{-1/2}$ ]

Čím větší je relativní tloušťka odlitku ( $\frac{V_{odlitku}}{S_{odlitku}} = R_e$ ) tím delší je doba tuhnutí a tedy míra odměšení. [1] Toto jednoduché pravidlo je použitelné pouze pro odlitky odlévané do nekovových forem a jednoduchého tvaru. [12]

## 3.8 Intermediální fáze

Pokud jsou vysoce legované oceli po delší dobu vystavené vyšším teplotám (cca mezi 400 ° a 1000 °C), může docházet k přeměnám struktur na různé intermediální fáze, zejména fázi sigma a karbidy. Ve většině použití ocelí je vznik těchto struktur nežádoucí, jelikož způsobuje snižování mechanických a korozních vlastností. Protože difuze prvků probíhá ve feritu mnohonásobně rychleji než v austenitu a chemické složení těchto dvou fází je rozdílné, je možno předpokládat, že primárně nové fáze budou vznikat ve feritu. [7, 8]

### 3.8.1 Fáze sigma

Při vysokém obsahu chromu (30 až 70 %) se v binární soustavě Fe-Cr objevuje za teplot 500 - 800 °C křehká intermediální fáze sigma s proměnlivým složením a s tvrdostí asi 1000HV. Je elektronovou sloučeninou s tetragonální mřížkou, kterou tvoří atomy prvku s FCC a druhého s BCC. Rozdíl velikosti atomů je menší než 8 %. Je stálá až do teploty 815°C. V ocelích je tato fáze nežádoucí, jelikož způsobuje výraznou segregaci chromu a křehkost materiálu. Nejčastěji se objevuje na vysokoenergetických fázových rozhraních, může se objevovat ale i na vměstcích uvnitř zrn nebo na karbidech chromu, když probíhá jejich oduhlčování. Nijak nereaguje s uhlíkem. Mnohem snadněji a výrazněji precipituje z feritické matrice. V austenitu se objevuje až po několikahodinové výdrži na dané teplotě. Při svařování ani lití naštěstí běžně nedochází k časům dostatečně dlouhým pro vytvoření. Navíc ohřevem na 800°C a hodinovou výdrží se sigma fáze opět rozpouští do tuhého roztoku.

Molybden ve slitině s chromem rozšiřuje oblast výskytu fáze sigma. Při vyšších obsahách molybdenu fáze sigma mizí a objevuje se fáze chý bohatá na molybden. Nukleaci podporuje též křemík a mangan. Nikl a uhlík působí opačně. Avšak molybden, mangan, nikl i křemík posouvají vznik sigma fáze k nižším obsahům chromu.

Zpracování za studena urychluje tvorbu fáze sigma. Výskyt snižuje tažnost, houževnatost a kontrakci. Naopak vzrůstá pevnost a tvrdost a změny vlastností jsou závislé na množství vyloučené fáze. Odčerpáváním chromu z tuhého roztoku snižuje jeho korozní odolnost, sama je ale schopna pasivace a tak tento efekt není třeba považovat za příliš nebezpečný. Fáze sigma má na změnu mechanických vlastností tak výrazný vliv, že jej

lze pozorovat ještě předtím, než jsou v materiálu nalezitelné první stopy vzniku fáze ve struktuře. Pokud se ale ocel nepoužívá dlouhodobě při teplotách tvorby sigma fáze, není ji třeba považovat za nebezpečnou. Nežádoucí a nebezpečná je tak tedy hlavně v ocelích žárovevných. [7], [1], [8]

### 3.8.2 Křehnutí při 475 °C

Vyskytuje se u feritické oceli, pokud je vystavena po několik hodin teplotě 350 – 550°C. Kolem teploty 475°C je jev nejvýraznější a proto se mu tak říká. Zvyšuje se tvrdost a drasticky klesá tažnost a houževnatost. V oceli se 17 % chromu trvá proces několik hodin (ztráta plastických vlastností se projeví dříve než vytvrzení) a s rostoucím obsahem chromu se proces zrychluje. Zkřehnutí podléhají i oceli s velmi nízkým obsahem uhlíku a nezabraňuje mu ani přidání prvků, které omezují křehnutí způsobené rychlým zchlazením (Ti, Ni, Nb). Titan naopak křehnutí „475°C“ urychluje. Molybden, který je účinný proti popouštěcí křehkosti také podporuje křehnutí „475°C“. Jediným způsobem potlačování je snižování obsahu uhlíku a dusíku a extrémně malé hodnoty. Zvrácení efektu je možné ohřátím oceli nad teplotu 560 °C. Díky tomuto efektu nelze používat feritické korozivzdorné oceli při teplotách 350 - 550 °C. [7]

### 3.8.3 Fáze chí

Může se vyskytnout ve feritických, austenitických i duplexních ocelích. Objevuje se často společně s fází sigma, ale pouze v systémech železo-chrom-molybden, nebo ternárních železo-chrom-nikl-molybden nebo železo-chrom-nikl-titan. Má FCC mřížku typu 'alfa-Mn'. Tvoří se z mnoha kovů včetně přechodových. Precipituje na všech hranicích zrn při delší výdrži (100 hodin) na vysoké teplotě nebo i uvnitř austenitických zrn. Precipituje nezávisle na karbidech. Může začít vyrůstat z rozpouštějících se karbidů, stejně jako fáze sigma, které je strukturně jaksí podobná, ale na rozdíl od sigma-fáze dokáže rozpouštět i uhlík. Díky tomuto faktu, a též nedostatečnému povědomí o její existenci kvůli faktu, že se nevyskytuje běžně, byla dříve fáze chí považována za karbid typu  $M_{18}C$ . Dnes již ale víme, že je to samostatná fáze tvořící komplexní sloučeniny o mnoha různých stochiometrických poměrech. Její výskyt je spojován s poklesem houževnatosti a korozní odolnosti. [7], [22]

### 3.8.4 Karbidy

Karbidy jsou sloučeniny s uhlíkem. Nabývají forem  $M_{23}C_6$  nebo jen  $MC$  pro stabilizované oceli. Rozsah teplot, při kterých se karbidy běžně vylučují je 450 až 900 °C a to již při krátkém setrvání. Uhlík v kovové matici, jakožto intersticiální prvek, dobře difunduje a udržet v tuhém roztoku se ho dá pouze rychlým ochlazením z teplot rozpouštěcího žhání. Při velkých obsazích uhlíku (např. v nauhličených vrstvách) se může objevovat karbid  $M_7C_3$ . Často jsou k nalezení komplexní karbidy, obsahující krom dvou hlavních složek i další prvky. Běžně se složení karbidů skládá z chromu, železa, molybdenu, manganu. [7]

### 3.8.5 Lavesovy fáze

Lavesovy fáze jsou substituční sloučeniny definované pouze svým velikostním faktorem, který převládá nad elektrochemickým. Jejich obecný vzorec je  $AB_2$ , kde A je atom s větším a B je s menším poloměrem. Rozdíl v poloměrech je 20 - 30 %. Krystalizuje jako mřížka:

- 1) kubická -  $MgCu_2$

2) hexagonální -  $\text{MgZn}_2$

3) hexagonální -  $\text{MgNi}_2$

Nejlepší resp. nejhospodárnější velikostní faktor je  $\sqrt{1,5} \approx 1,225$ . Lavesovy fáze tvoří pouze prvky s podobnými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. [13]

Díky podmínkám pro svůj vznik jsou obvykle homogenní oblasti Lavesovy fáze malé. Nerozpouští uhlík. Precipitace je urychlena křemíkem. Nejčastěji precipituje uvnitř austenitu, na hranicích zrn zřídka. V ocelích modifikovaných molybdenem se objevuje  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ . [7]

### 3.8.6 Nitridy

Dusík se do vysoce legovaných ocelí přidává záměrně, jelikož je silně austenitotvorný a například mangan, běžně používaný ve vysoce legovaných ocelích, dále zvyšuje jeho rozpustnost v matici kovu. Avšak pakliže začne docházet k vylučování nitridů, což se děje ve stejné době jako tvorba karbidů, oceli výrazně poklesají mechanické vlastnosti a částečně též korozní odolnost, jelikož nitridy dobře vznikají za spojení s chromem. [7]



## 4 Experiment

Cílem experimentu bylo prozkoumat a popsat mikrostrukturu dvou vzorků vytvořených na experimentální píce v metalografické laboratoři a porovnat tyto výsledky s hodnotami dvou mnohem větších odlitků zkoumaných ve starších pracích, kterým se tyto vzorky svým složením a strukturou mají blížit. Prvním vzorem je austenitická ocel zkoumaná v diplomových pracích Ing. Marka Ostratického *Makrosegregace a mikrosegregace v austenitických CrNi ocelích* [23] a Ing. Ondřeje Ambrože *Vliv podmínek tuhnutí na strukturu a vlastnosti austenitických chromniklových ocelí* [24] s firemním označením Global/GX3CrNiMoN18\_14\_3. Druhým vzorem je odlitek z duplexní ocele označení GX2CrNiMoN22-5-3 (dle ČSN EN 10283), kterou ve své práci *Segregace při tuhnutí austeniticko-feritických korozivzdorných ocelí* [25] zkoumal Ing. Richard Kejha.

Pro zjednodušení orientace budou dva vytvořené experimentální vzorky nadále označovány jako austenit-feller a duplex-feller a vzorové ocele a jejich odlitky jejich celým označením.

### 4.1 Leptání

Cíle a podstatou leptání je narušit některé struktury v metalografickém vzorku, aby při optickém zhodnocení byly dobře rozlišitelné. Mikroskopické vyšetření správně připraveného vzorku může jasně odhalit takové strukturální charakteristiky, jako je velikost zrna, segregace, porozita, přítomnost trhlin, velikost a distribuci přítomných částic fází i vměstků. U dobře připraveného vzorku je už před posledním krokem (finálním leštěním) velká část strukturních prvků vidět. Některé však nejsou dostatečně zřetelné a leptání je může zvýraznit nebo dokonce i zcela objevit (např. hranice zrn, dvojčata atd.) [26] Strukturní nepravidelnosti, mají vyšší volnou entalpii, než okolní materiál a leptání podléhá běžně dříve. Leptání podléhá dříve též díky faktu, že na strukturních nepravidlostech se nalézají nečistoty a všemožné prvky/fáze, které byly z okolního materiálu vytlačeny. Díky tomu roste šance, že se něco na podaří naleptat. Jednotlivá zrna mají různé natočení strukturní mřížky a tedy vykazují i anizotropní vlastnosti vzhledem k leptání.[27]

Chemické leptání se provádí ponořením nebo potíráním vhodným chemickým roztokem, který v podstatě produkuje selektivní korozi. Používáno je i v některých případech elektrolytické leptání (a někdy jiné než elektrolytické leptání ani není možno použít). Pro slitiny, které tvoří houževnatou povrchovou vrstvu oxidu po atmosférické expozici, jako jsou korozivzdorné oceli, slitiny hliníku, niklu, niobu i titanu a jejich slitin je preferováno potírání. Rozeznáváme leptání na hranice zrn, leptání plošné a selektivní. [26]

Pro vzorek imitující ocel Global/GX3CrNiMoN18\_14\_3 bylo použito leptadlo Kalling No.2, které je podle [28],[29]: „leptadlem pro slitiny niklu. Leptá primárně ferit, austenit je napaden jen lehce a karbidy jsou nedotčeny.“

K naleptání vzorku, který se snaží imitovat ocel GX2CrNiMoN22-5-3, bylo použito leptadlo Beraha II. Byl zkoušen ještě Kalling No.2, ale ocel vůbec nereagovala. Dle [5, 28] se Beraha II primárně používá na vysoce legované austenitické oceli. V duplexní oceli napadá primárně ferit.

**Tabulka 4.1** Použitá leptadla [28]

Leptadlo	Složení	Množství	Podmínky leptání
Kalling No. 2	CuCl <sub>2</sub>	5 g	Ponoření na 20 s při 20 °C
	Kyselina chlorovodíková	100 ml	
	Etanol	100 ml	
BERAHA II	Destilovaná voda	200 ml	Ponoření na 20 s při 20 °C
	32% kyselina chlorovodíková	100 ml	
	Hydrogendifluorid amonný	12 g	

Při metodě "namáčení vzorku do leptadla" je nutno se vzorkem pod hladinou pohybovat, aby byly vypuzeny zachycené či vznikající bublinky, které by narušovaly leptací proces, zamezovaly rovnoměrnému naleptání. Přehledně jsou informace o leptadlech a leptání uvedeny v tabulce 4.1.

## 4.2 Příprava vzorků

Příprava probíhala v metalografické laboratoři Odboru slévárenství za pomoci a vedení Ing. Marka Ostratického a Ing. Vítězslava Pernicy Ph.D., který odléval experimentální odlitky na indukční píce. Vzorky byly děleny na kotoučové pile. Nejjemnější použité abrazivo při leštění bylo o velikosti 1  $\mu$ m. Použité nástroje jsou v tabulce 4.2. Následně byly vzorky leptány.

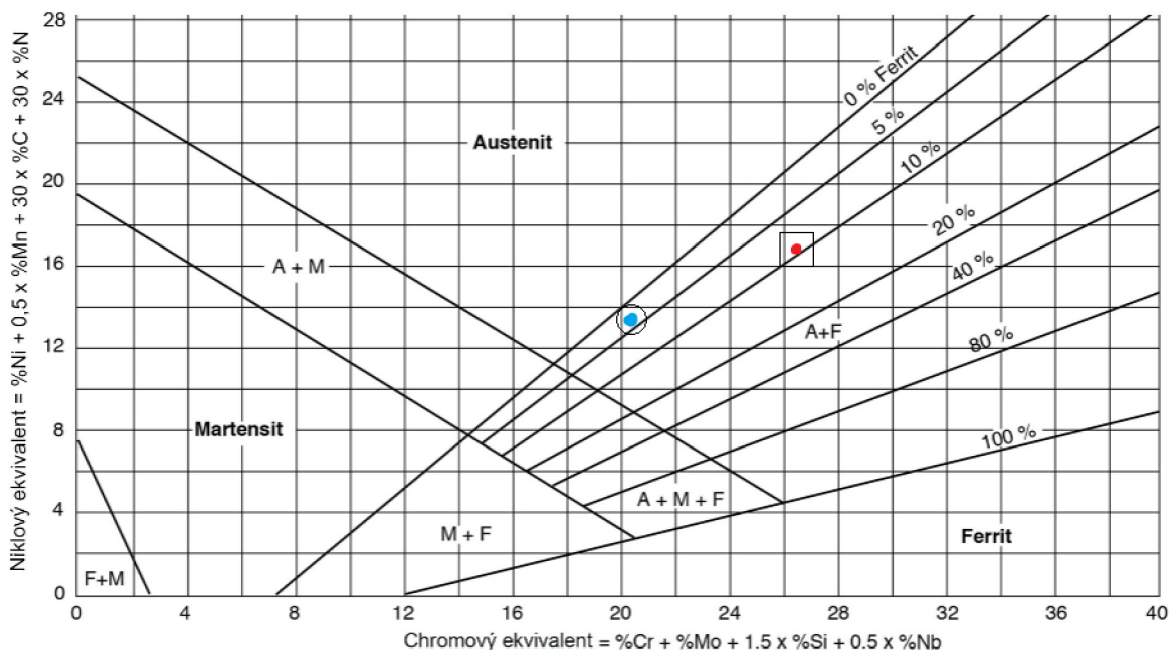
**Tabulka 4.2** Použité nástroje

Pila	Lis	Lešticí stanice	Indukční vakuová pec
Struers Labotom 3	Metcon Ecopress 100	Struers LaboPol 5	Indutherm MC15

Při vytváření vsázky pro dva experimentální odlitky byl využit Schaefflerův diagram. Na obrázku 4.1 jsou v Schaefflerově diagramu vyznačeny body, které odpovídají chromovým a niklovým ekvivalentům složení austenitické oceli Global/GX3CrNiMoN18\_14\_3 – modrá barva v kolečku a duplexní oceli GX2CrNiMoN22-5-3 – červená barva ve čtverečku. Jak již bylo zmiňováno dříve, Schaefflerův diagram není spolehlivým prostředkem k určení podílů fází. Například v duplexním odlitku oceli GX2CrNiMoN22-5-3 byl změřen [25] podíl feritu cca 35 - 40 % vzorků bez tepelného zpracování a cca 45 - 55 % u vzorků, které prošly tepelným zpracováním. To vůbec neodpovídá bodu v diagramu, který ukazuje necelých 10 % feritu.

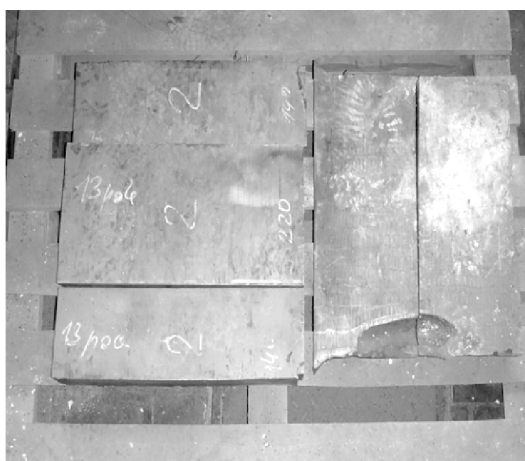
Jenže při vážení vsázky tento fakt nebyl vzat v potaz. Jelikož nebylo možné legovat dusíkem (výrazným legovacím prvkem duplexních ocelí s obrovským koeficientem "30" v DeLonghově vzorci pro niklový ekvivalent, který byl použit), byl pro ocel imitující odlitek z GX2CrNiMoN22-5-3 navýšen obsah niklu, a to z 5,01 hm.% na 15,51 hm.%. Niklový ekvivalent tak zůstal zachován, avšak duplexní struktury nemohlo být ani zdaleka dosaženo, ač Schaeffler říká, že by mělo. Maximální obsah niklu v duplexních ocelích se totiž pohybuje kolem 9 %.

Ze stejného důvodu - zachování niklového ekvivalentu - byl zvednut obsah niklu i v austenitické oceli austenit-feller, v té však obsah niklu výrazně nepřekročil mez, povolenou normou pro ocel, kterou byla snaha imitovat. Složení vsázek experimentálních vzorků a jejich vzorů jsou v tabulkách 4.3 a 4.4. Odléváno bylo do kovové kokily, která je schopna pojmout cca 66g vsázky.



**Obrázek 4.1:** Schaefflerův diagram s body označujícími teoretické složení austenitické oceli Global/GX3CrNiMoN18\_14\_3 – modrá barva v kolečku a duplexní oceli GX2CrNiMoN22-5-3 – červená barva ve čtverečku. Původní obrázek ze [9].

Přípraveno bylo celkem 6 metalografických výbrusů. Krom dvou experimentálních odlitků též 4 vzorky již dříve zkoumaných ocelí, jelikož jejich metalografické výbrusy již nebyly k nalezení. Podle nářezových plánů (obrázek 4.10 pro odlitek z Global/GX3CrNiMoN18\_14\_3 a obrázek 4.9 pro odlitek z GX2CrNiMoN22-5-3) byly z dostupných zbytků ocelí, nalezených ve školní slévárně, vybrány místa z podnáltkové oblasti a od spodní stěny odlitku. Pro duplexní odlitek oceli GX2CrNiMoN22-5-3 (obr. 4.9) to byla místa S1 a S7. Pro austenitický odlitek oceli Global/GX3CrNiMoN18\_14\_3 (obr. 4.10) to byla místa H22 a A22. V případě odlitku oceli Global/GX3CrNiMoN18\_14\_3 byly použity nalezené zbytky vzorků pro trhací zkoušky. Metalografické výbrusy byly připraveny z jejich hlav. Výbrusy odlitku oceli GX2CrNiMoN22-5-3 byly tvořeny přímo ze zbytků původního odlitku (obrázek 4.2). Po naleptání z výbrusů vznikly fotky na obrázcích 4.3 až 4.8.



**Obrázek 4.2:** Odlitek oceli GX2CrNiMoN22-5-3 zkoumané Ing. Kejhhou [25]

## 4.3 Experimentální odlitek austenitu

Díky malému objemu odlitku a chladnutí v kovové kokile probíhalo tuhnutí v řádech sekund. Oproti tomu tuhnutí vzorového odlitku trvalo u stěn několik minut a poslední místo tuhnutí zchladlo pod teplotu solidu až za tři a půl hodiny [23]. Při takové rychlosti chladnutí je velmi výraznou nukleace, růst zrn a difuze příměsí jsou naopak zpomaleny. Vzniká tak velmi jemnozrná struktura s nízkým stupněm odmíšení přísad. Na výbrusu austenit-ferrit je vidět zcela předpisové rozdělení struktury na okrajová, kolumnární a středová rovnoosá zrna (viz obrázek 4.7 dříve). Struktura je austenitická s malým podílem feritu, který by se měl vylučovat na hranice primárních austenitických zrn či dendritů.

V oblasti okrajových a kolumnárních zrn není hustota zrn dobře vyhodnotitelná, ale pro oblast středových zrn byla pomocí metody počítání zrn a pomocí metody srovnávací hustota zrn odhadnuta. Vzory struktury a referenční tabulka pro srovnávací metodu byly vytaženy z cvičení k předmětu Fyzika materiálů [30]. Při počítací metodě byl spočten počet zrn na 5000 mm<sup>2</sup> obrázku o stonásobném zvětšení, což odpovídá 0,5mm<sup>2</sup> výbrusu. Hraničním tvarem byl zvolen kruh o průměru 80mm a vzorcem pro výpočet zrn v měřené oblasti je:

$$n_{100} = n_1 + 0,5 \cdot n_2 \quad (4.1)$$

Kde:  $n_{100}$  - počet zrn na obrázku,  $n_1$  - počet neprořatých zrn uvnitř obrazce,  $n_2$  - počet zrn prořatých hranic obrazce

Počet zrn na 1mm<sup>2</sup> výbrusu pro obrázek se zvětšením 100x se stanoví jako:

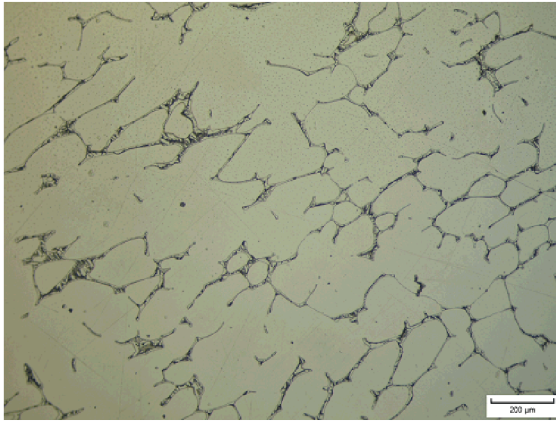
$$m = 2 \cdot n_{100} \quad (4.2)$$

Výpočet zrn byl proveden dvakrát. Jelikož hranice zrn nejsou ve všech místech zcela jasné, je počet zrn udán v rozmezí těchto dvou výpočtů, z nichž jeden byl hodně detailní a jeden málo detailní. Pro porovnání je v tabulce i počet zrn zjištěný improvizovanou metodou Ing. Markem Ostratickým u výbrusů z austenitické oceli zkoumané v jeho práci. Ta uvádí rozsah 12 - 38 zrn na 100 mm<sup>2</sup>. Počet je závislý na místě odlitku, ze kterého byl výbrus vyroben. Místa s delší dobou tuhnutí mají zrn méně. Zrn našel neporovnatelně méně, než kolik bylo nalezeno v experimentálním, rychle tuhoucím odlitku. Viz tabulka 4.5.

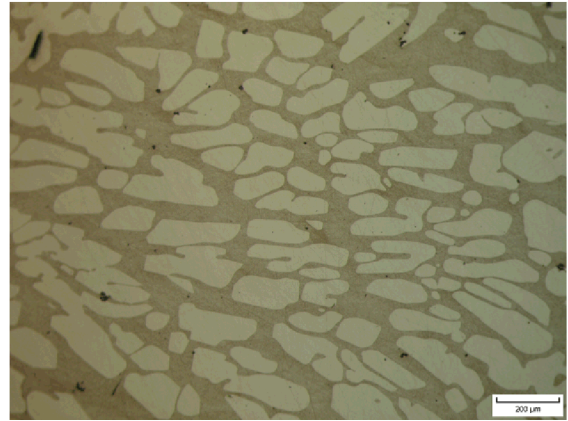
### 4.3.1 Hodnocení mikrostruktury

Okem se při přiblížení dají ve výbrusu nalézt 3 odlišné oblasti. Černé červíky (mezidendritické prostory) o kterých víme, že obsahují ferit, jelikož Kalling No. 2 leptá právě ferit. Šedá oblast obklopující ferit, která je tvořena austenitem. A za třetí bílá či mléčně bílá oblast, tvořená nejspíše také austenitem, obohacená či ochuzená o některé přísady. Viz obrázek 4.11. Druhou nápovědou, že černá červíkovitá oblast je alespoň částečně tvořena feritem, jsou výsledky z elektronového mikroskopu.

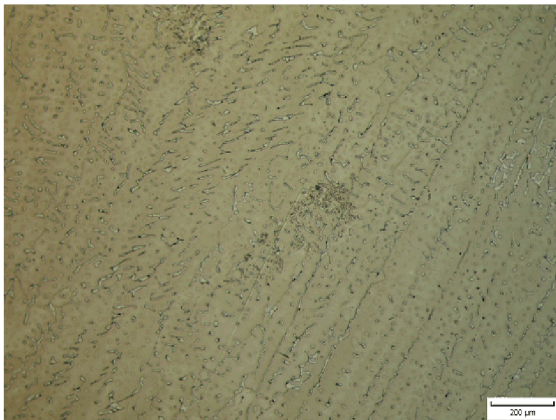
V rámci elektroskopie byla provedena liniová analýza, na linii přibližně o délce 10μm, hustota hodnocených bodů je cca 60b/1μm, v oblasti středových i kolumnárních zrn, linie prochází právě naleptanou fází - mezidendritickým prostorem. Též byla provedena plošná analýza na oblasti o velikosti cca 0,25mm<sup>2</sup> výbrusu a to v oblasti středové i krajové. Výsledky z plošné analýzy jsou v tabulce 4.4 dříve.



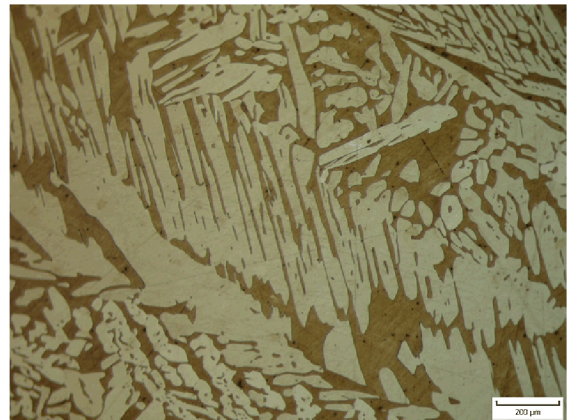
**Obrázek 4.3:** Austenitická ocel Global/GX3CrNiMoN18\_14\_3, podnátková oblast, zvětšení 100x



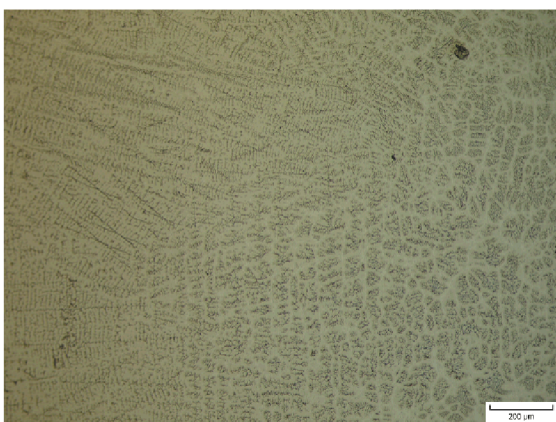
**Obrázek 4.4:** Duplexní ocel GX2CrNiMoN22-5-3, podnátková oblast, zvětšení 100x



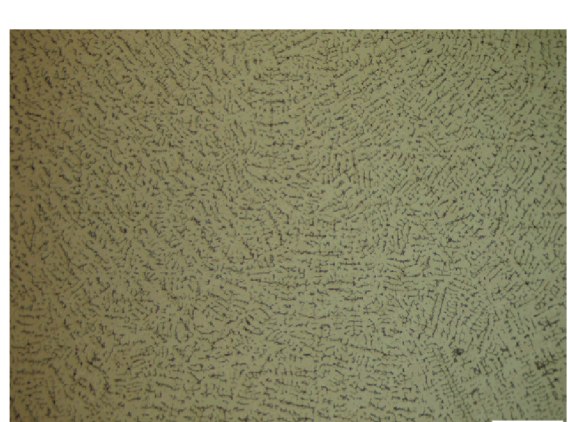
**Obrázek 4.5:** Austenitická ocel Global/GX3CrNiMoN18\_14\_3, dno odlitku, zvětšení 100x



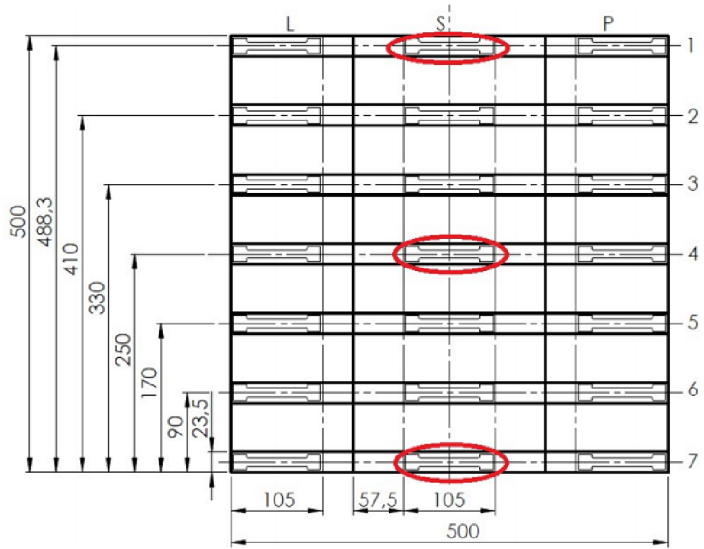
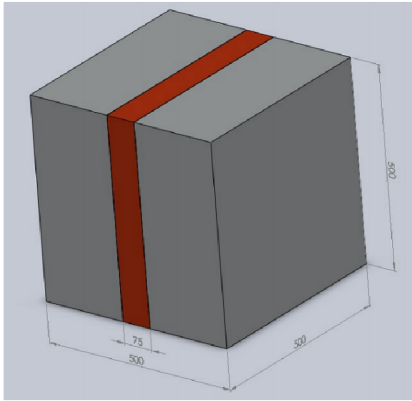
**Obrázek 4.6:** Duplexní ocel GX2CrNiMoN22-5-3, dno odlitku, zvětšení 100x



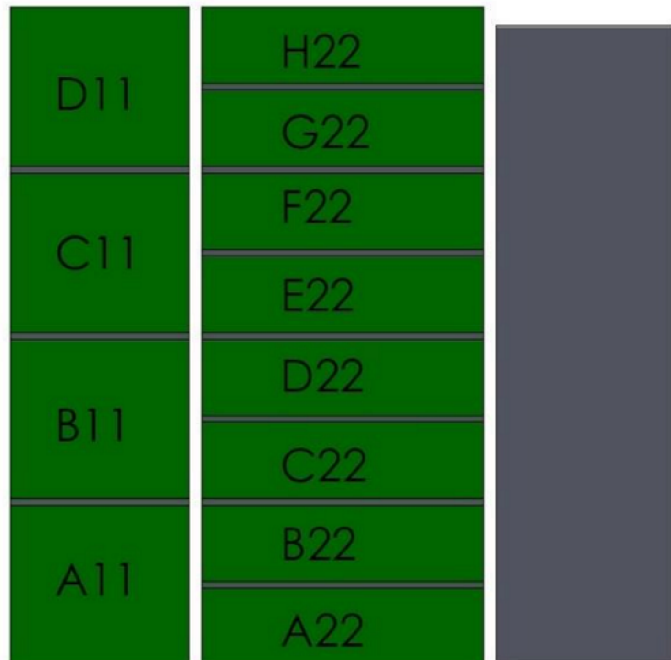
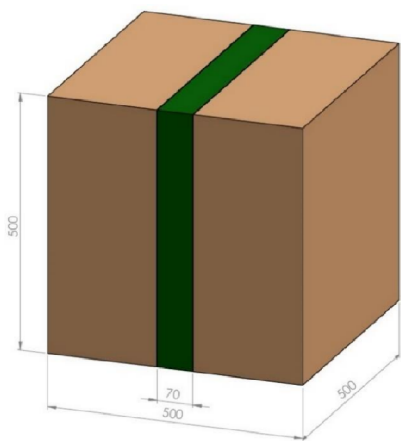
**Obrázek 4.7:** Experimentální odlitek austenit-feller, na obrázku přechod z kolumnární oblasti do středové, zvětšení 100x



**Obrázek 4.8:** Experimentální odlitek duplex-feller, středová oblast zvětšení 200x



**Obrázek 4.9:** a) náčrt odlitku oceli GX2CrNiMoN22-5-3 a části dopravené na VUT pro prozkoumání[25], b) rozřezový plán [25]



**Obrázek 4.10:** a) náčrt odlitku z oceli Global/GX3CrNiMoN18\_14\_3 a části, dopravené na VUT pro prozkoumání[23], b) rozřezový plán [23]

**Tabulka 4.3** Norma pro ocel GX2CrNiMoN22-5-3, její tavební vzorek, vsázka experimentálního odlitku duplex-feller a obsahy prvků z plošné analýzy elektronovým mikroskopem. Udáváno v hm. %.

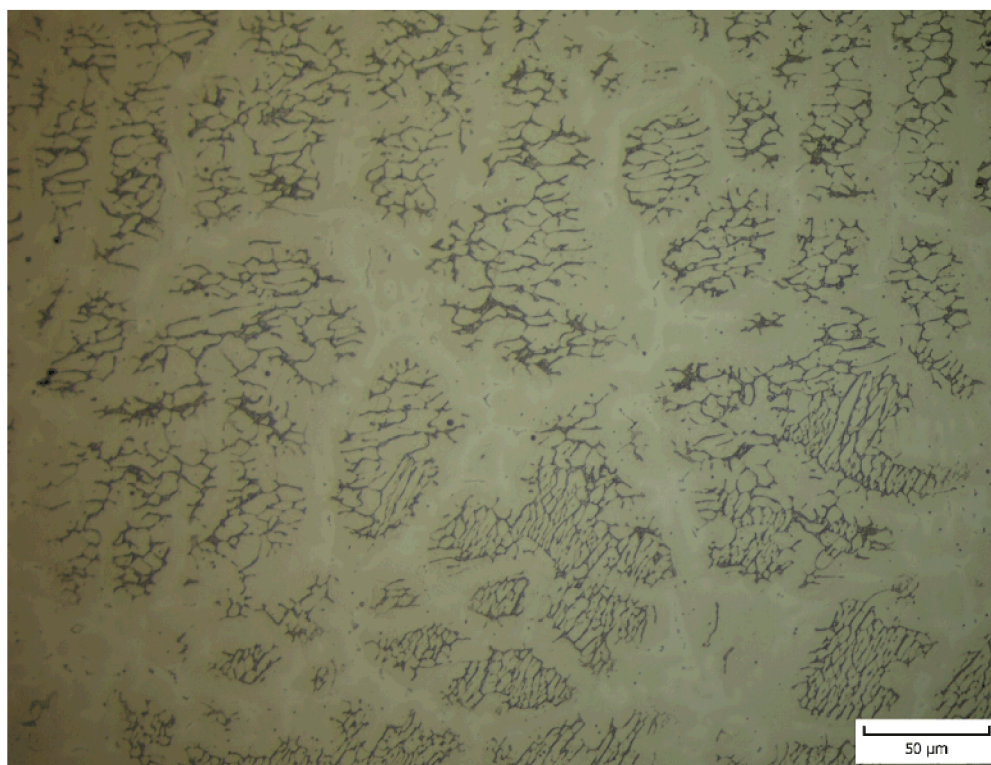
	Prvek [hm. %]									
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	N
Norma min	-	-	-	-	-	21,00	4,50	-	2,50	0,12
Tavební vzorek	0,02	1,19	0,20	0,014	0,002	22,43	5,01	0,14	3,32	0,35
Vsázka Feller	0,02	1,19	0,2	-	-	22,5	15,73	-	3,32	-
EDAX průměr Feller	-	1,26	0,39	-	-	22,69	15,79	-	3,23	-
Norma max	0,03	1,50	1,00	0,040	0,020	23,50	6,50	1,00	3,50	0,30

**Tabulka 4.4** Norma pro ocel Global/GX3CrNiMoN18\_14\_3, její tavební vzorek, vsázka experimentálního odlitku austenit-feller a její obsahy prvků z plošné analýzy elektronovým mikroskopem. Udáváno v hm. %.

Prvek	Norma min	Tavební vzorek	Vsázka Feller	EDAX průměr Feller	Norma max
C	-	0,03	0,03	-	0,03
Mn	-	0,74	0,73	0,75	1,50
Si	-	0,53	0,53	0,675	1,50
P	-	0,023	-	-	0,040
S	-	0,005	-	-	0,040
Cr	17,00	20,50	20,65	20,76	21,00
Ni	9,00	9,70	13,38	13,285	13,00
Mo	2,00	2,75	2,74	2,595	3,00
V	-	0,06	-	-	-
Al	-	0,008	-	-	-
Nb	-	0,043	-	-	-
H	-	2,0	-	-	-
N	-	0,125	-	-	-

**Tabulka 4.5** Počty zrn v experimentálním odlitku austenitu a jeho vzorovém odlitku

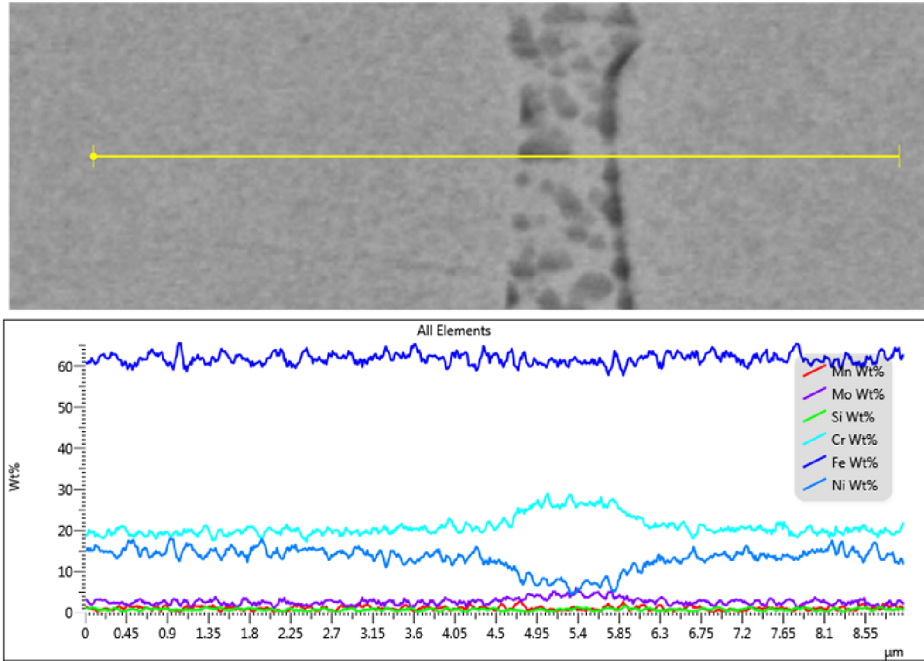
	Experimentální austenit		Vzorový austenitický odlitek
	Srovnávací metoda	Počítací metoda	
Počet zrn na 1mm <sup>2</sup>	384 až 512	295 až 347	0,1-0,3



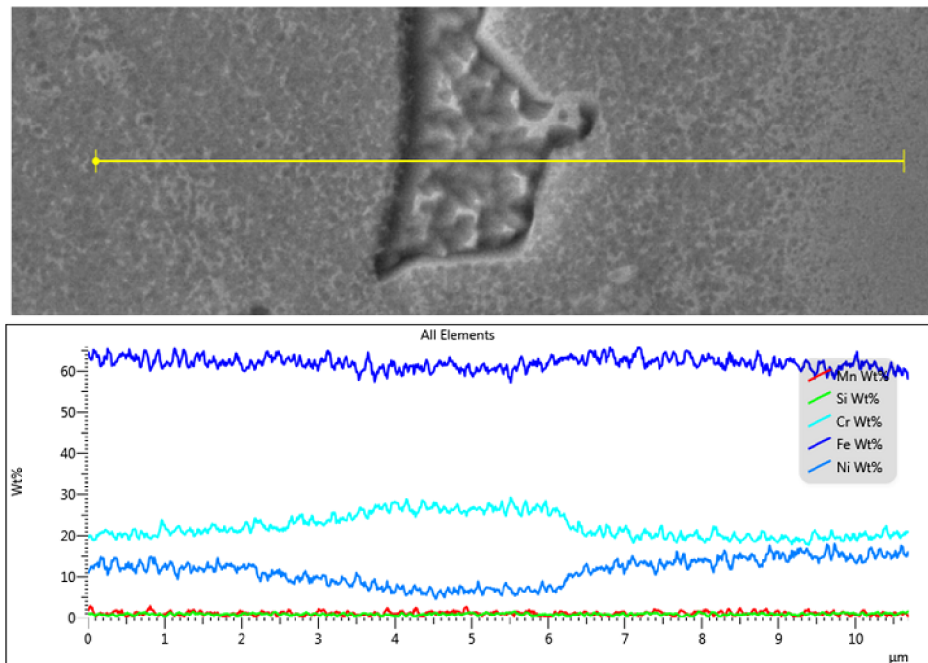
**Obrázek 4.11:** Středová zrna experimentálního odlitku austenitu. Zrna se velmi liší svou velikostí. V rámci středové oblasti nevykazují jasnou tendenci zvětšovat se směrem do středu odlitku.

Liniová analýza v okrajové oblasti v tmavé, naleptané fázi udává nárůst chromu oproti okolní matici cca o 35 %, nárůst molybdenu zhruba o 80 % a pokles niklu o necelých 50 %. Zde uvedená čísla jsou však velice hrubá, pouze pro představu. Pro graf viz obrázek 4.12. Změna koncentrací prvků je relativně skoková.





**Obrázek 4.12:** Liniová analýza z elektronového mikroskopu okrajové části experimentálního odlitku austenit-feller



**Obrázek 4.13:** Liniová analýza elektronového mikroskopu středové části experimentálního odlitku austenit-feller

Liniová analýza ve středové oblasti v tmavé, naleptané fázi udává nárůst chromu oproti okolní matici téměř o 30 %, pokles niklu skoro o 50 %. Viz obrázek 4.13. Nárůst chromu a pokles niklu je přibližně stejný jako v okrajové oblasti. Díky rychlému tuhnutí nedochází v různých místech odlitku k výrazně většímu odmišení prvků, ale z grafu jde vidět, že změna koncentrace prvků je více závislá na vzdálenosti od hranice zrna než v okrajové oblasti. Zda je to náhodou nebo i při malém rozdílu doby tuhnutí

mezi okrajovou a středovou oblastí měla difuze větší schopnost se projevit, nelze určit. Nebyl proveden dostatečný počet měření a navíc u odlitku duplex-feller analýza též jednoznačně neprokazuje zvýšenou schopnost difuze ve středové oblasti.

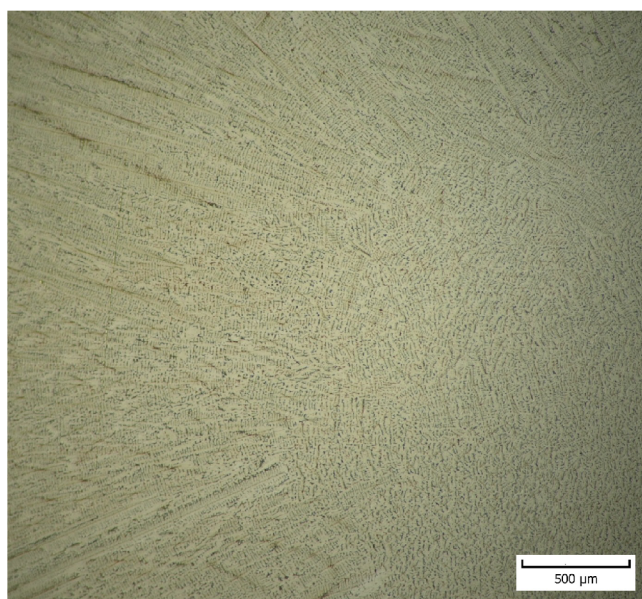
V austenitickém odlitku, který byl tomuto experimentálnímu odlitku vzorem, byla díky dlouhé době tuhnutí (až téměř 4 hodiny) předpokládaná precipitace sigma fáze a lavesových fází na hranicích zrn a také obsah chromu na hranicích zrn (ve řeč měřených vzorcích) roste na cca 60 %, oproti experimentálnímu odlitku, kde roste pouze na cca 30 %. U experimentálního odlitku k precipitaci sigma fáze rozhodně nedochází, jelikož není dosaženo potřebné doby. Menší míra segregace chromu tuto skutečnost odráží. K precipitaci některých jiných fází, jmenovitě karbidů a nitridů, docházet může, ale rozhodně v nižší míře, než ve velkém vzorovém odlitku.

Pokles niklu je ve vzorovém odlitku austenitu také větší (o 60 % méně) než experimentálním (o 50 % méně oproti okolní matici), ne však tak výrazně.

Nárůst molybdenu ve vzorovém odlitku austenitu je mezidendritickém prostoru cca o 20 %, v experimentálním je to cca o 80 % v okrajové oblasti a pro středovou nebyl molybden změřen. Nutno je též podotknout, že analýza v práci Ing. Ostratického hodnotí koncentrace na základě hodnot v devíti bodech a je tedy náchylná k ovlivnění lokálními extrémy. Zatímco analýza v této práci hodnotí koncentrace na základě desítek až stovek bodů.

## 4.4 Experimentální odlitek duplexu

Díky velmi vysoké rychlosti tuhnutí je i u tohoto odlitku struktura mnohonásobně jemnější než u jeho duplexního vzoru. Porovnávání s původním odlitkem z duplexní oceli GX2CrNiMoN22-5-3 je však trochu ošemetné, jelikož díky nevhodně vysokému obsahu niklu v odlitku duplex-feller vznikala prostě austenitická struktura s vyloučeným zbytkovým feritem. Počet zrn odlitku duplex-feller se spočítat nedal v okrajové, kolumnární ani středové oblasti. Středová oblast je od kolumnární na pohled odlišitelná svou orientací dendritů, ale rozložením, velikostí a vzdáleností feritické fáze je na kolumnární oblast velmi podobná. Viz obrázek 4.14.



**Obrázek 4.14:** Odlitek duplex-feller, přechod kolumnární a středové oblasti, zvětšení 50x

#### 4.4.1 Hodnocení mikrostruktury

Při prozkoumání pod mikroskopem jsou i zde rozlišitelné tři oblasti - tmavě na-leptané mezidendritické prostory vyplněné nejspíš primárně feritem ( tak usuzujeme na základě toho, že Beraha II leptá primárně ferit a na základě dat elektronové analýzy), šedá oblast obklopující ferit tvořená nejspíše austenitem a mléčně bílá oblast tvořená nejspíše též austenitem, avšak obohacená nebo ochuzená a některé prvky. Mléčně bílé oblasti zde zde však vyskytuje výrazně méně, než u austenit-feller.

I u tohoto odlitku byla provedena analýza elektronovým mikroskopem, pro oblast středových i okrajových zrn, plošná na oblasti cca 0,25 mm<sup>2</sup> výbrusu a liniová, která protíná mezidendritický prostor. Linie je opět dlouhá cca 10 μm s hustotou měřících bodů 60 b / 1μm.

Liniová analýza byla pro středovou oblast provedena ve dvou místech. Místo 1 ve středové oblasti v mezidendritickém prostoru vykazuje oproti okolní matici přibližně:

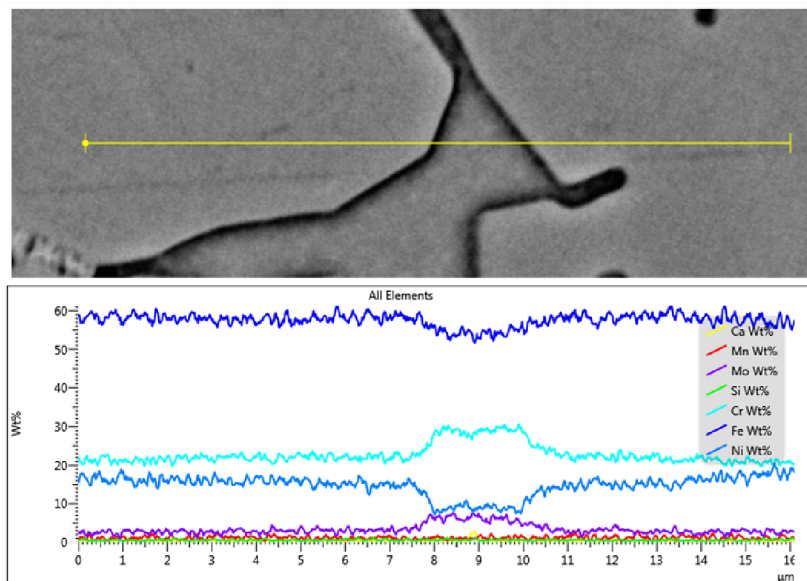
- chrom - nárůst o 37 %
- nikl - pokles o 45 %
- molybden - nárůst o 147 %
- mangan - pokles o 8 %
- křemík - nárůst o 13 %

Místo 2 ve středové oblasti v mezidendritickém prostoru vykazuje oproti okolní matici přibližně:

- chrom - nárůst o 27 %
- nikl - pokles o 40 %
- molybden - nárůst o 50 %
- mangan - nárůst o 5 %
- křemík - nárůst o 25%

Liniová analýza pro okrajovou oblast přináší zjištění, že mezidendritické prostory vykazují oproti okolní matici přibližně:

- chrom - nárůst o 34 %
- nikl - pokles o 46 %
- molybden - nárůst o 120 %
- mangan - bez výrazné změny
- křemík - pokles o 3 %



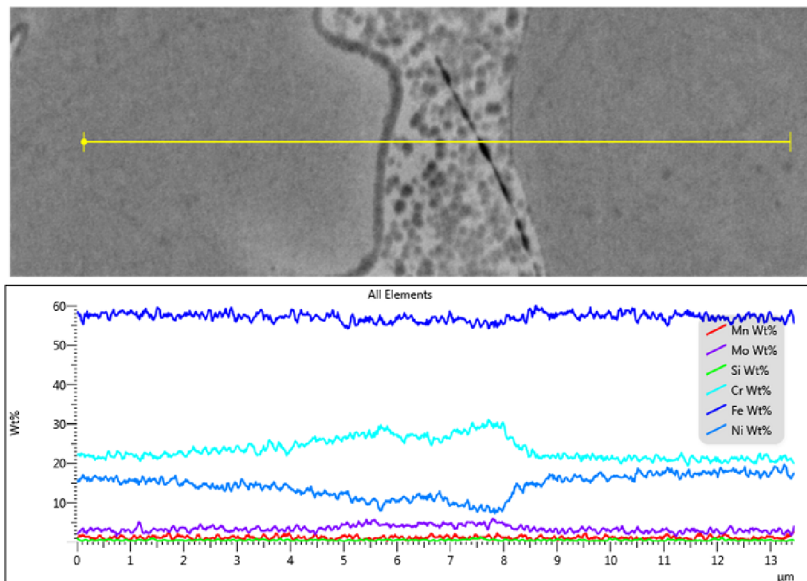
**Obrázek 4.16:** Místo 1, středová oblast, liniová analýza odlitku duplex-feller

Změny koncentrací jasně napovídají, že naleptaná fáze mezidendritické prostory obsahují ferit. Překvapivý je nárůst manganu v oblasti 2, kde by se předpokládal pokles, jelikož mangan je austenitotvorný. Má však nízkou difuzivitu, která je dále potlačena velkou rychlostí ochlazování, proto je jeho odmíšení v obou případech relativně malé. Dále nárůst křemíku v okrajové oblasti je nečekaný, ale míra odmíšení je velmi malá. Grafy hodnot na obrázcích 4.16, 4.17 a 4.18. V mezidendritických prostorech se krom feritu můžou vyskytovat různé intermediální fáze, díky velké rychlosti ochlazování je však jejich precipitace silně potlačena. Pro vznik sigma fáze rozhodně nebylo dost času. Stejně tak křehnutí při 475 °C. Vylučování karbidů na hranicích zrn je možné i při větších rychlostech chladnutí, ale uhlíku bylo v oceli velice málo - 0,02 hm. % - a navíc je dobře rozpustný v austenitické matici. Stejně tak k vylučování nitridů mohlo dojít, ale jelikož dusíkem nebylo legováno a tavení probíhalo ve vakuové peci, bude ho v materiálu nejspíše málo. Přítomný mangan zvyšuje jeho rozpustnost a uhlíku, který ji snižuje je v matici velice málo.

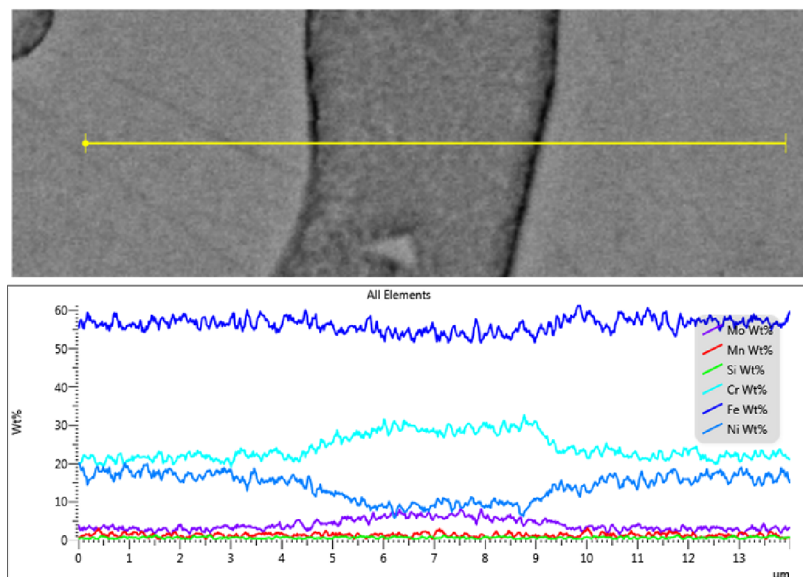
Pomocí programu *ImageJ* byla provedena obrazová analýza a bylo vyhodnoceno procento naleptané fáze. Výstup z *ImageJ* na obr. 4.15. Zjednodušený proces je, že se na obrázku vysaturují určité barvy a následně se převede na binární černobílou mapu. Systém sám spočítá procenta černé barvy. Zjištěné hodnoty jsou velice orientační, jelikož přesnost je silně zatížena lidským faktorem. Porovnání množství naleptané fáze v odlitku duplex-feller a její vzorové duplexní oceli hodnocené Ing. Kejhovou je v tabulce 4.6. Z obrázků struktury odlitku duplex-feller i z těchto dat je jasně vidět, že pouhé zachování chromového a niklového ekvivalentu k dosažení duplexní struktury nestačí.



**Obrázek 4.15:** Výstup z *ImageJ*



Obrázek 4.17: Místo 2, středová oblast, liniová analýza odlitku duplex-feller



Obrázek 4.18: Okrajová oblast, liniová analýza odlitku duplex-feller

	Vzorový odlitek duplexu, tepelné zpracování	Vzorový odlitek duplexu, bez tepelného zpracování	Duplex-feller*
% naleptané fáze	Podle umístění 47,6 ± 1,1 % až 53,0 ± 4,5 %	Podle umístění 36,2 ± 7,4 % až 41,8 ± 7,8 %	rozsah 13,6 – 26,5 % průměr 17,82 % medián 16,32 %

Tabulka 4.6 Obsah naleptané fáze (feritu) v odlitku duplexní oceli GX2CrNiMoN22-5-3 a experimentálního odlitku duplex-feller, \* = na základě 6 měření

## 5 Závěr

První kapitola slouží jako úvod do tématu vysoce legovaných ocelí, shrnuje jejich rozřazení dle hlavních složek struktury feritu, austenitu a martenzitu a použití jednotlivých druhů. Dále jsou v práci rozebrány některé teoretické základy nukleačních, krystalizačních a segregčních procesů v tavenině, za účelem pochopení segregčních pochodů, zkoumaných v experimentu. Je připomenuto, jak významnou roli hrají v segregaci a formování výsledné struktury hranice zrna a též jsou vypsány některé z fází, které se můžou ve vysoce legovaných ocelích objevovat a měnit jejich vlastnosti.

V rámci experimentu bylo připraveno šest metalografických výbrusů ze čtyř odlitků. Dva odlitky byly již dříve zkoumané a jsou předměty tří diplomových prací. Tyto několika tunové odlitky vyrobené ve slévarenských podnicích sloužily jako vzory pro druhé dva odlitky, které byly odlity na experimentální píce na VUT a vážily necelých 66g. Jedním z cílů práce bylo pokusit se imitovat složení a strukturu velkých odlitků a porovnat je s mnohonásobně rychleji tuhajícími odlitky z laboratoře.

Jelikož nešlo dosáhnout stejných podmínek výroby ani dokonale stejného složení legur, byl jako referenční zvolen body v Schaefflerově diagramu, tak aby chromový i niklový ekvivalent počítaný podle DeLonghova vztahu zůstal zachován, přestože složení legur se změní. Z toho důvodu měly oba experimentální odlitky zvednutý obsah niklu. Odlitky byly následně metalograficky vyleštěny, naleptány a zkoumány pod optickým mikroskopem a pod elektronovým mikroskopem.

**Experimentální odlitek imitující austenitickou ocel** má díky mnohonásobně větší rychlosti tuhnutí výrazně jemnější strukturu než vzorový odlitek. Na průřezu odlitku krásně vystoupilo rozdělení struktury na okrajová rovnoosá, kolumnární a středová rovnoosá zrna. Ve středové oblasti byl spočítatelný počet zrn a hrubým výsledkem je (300 až 500) zrn na  $1\text{mm}^2$  výbrusu. Struktura je austenitická se zbytkovým feritem vyloučeným v mezidendritických prostorech. Mezi fázemi docházelo k segregaci a ferit vykazuje zvýšený obsah chromu, molybdenu a snížený obsah niklu, jak by se dalo předpokládat. Míra segregace je však nižší, než ve vzorovém odlitku a to je vysvětlováno tím, že velká rychlost chlazení zamezila difuzi prvků a precipitaci intermediálních fází, zejména sigma fázi, která pojímá velké množství chromu a ve vzorovém odlitku se v mezidendritických prostorech vedle feritu dozajista objevuje. K precipitaci karbidů a nitridů dojít mohlo, díky velké rychlosti chlazení a nízkému obsahu uhlíku v oceli (a předpokládaný je i obsah dusíku pod mírou rozpustnosti v oceli) se též nepředpokládá vznik větších množství. Nebyl prokázán rozdíl mezi mírou difuze či segregace v okrajové a středové oblasti experimentálního odlitku.

**Experimentální odlitek imitující duplexní ocel** měl poskytnout odpověď na otázku, jak bude vypadat duplexní struktura při tak extrémně rychlém tuhnutí, ale díky obsahu niklu kolem 15 %, přičemž duplexní ocele nemívají nad 9 %, k vytvoření duplexní struktury ani zdaleka nedošlo. Výsledkem je austenitická ocel s obsahem zbytkového feritu kolem 17 %, který je rozprostřen do mezidendritických prostor austenitické fáze ve velice jemné struktuře. Na průřezu odlitku opět krásně vystoupilo rozdělení struktury na okrajová rovnoosá, kolumnární a středová rovnoosá zrna, spočítatelný však jejich počet není ani ve středové oblasti. Data z elektronového mikroskopu nepřinášejí žádná zvláštní odhalení, jen potvrzují známe informace. Nebyl prokázán rozdíl mezi mírou difuze či segregace v okrajové a středové oblasti odlitku. Precipitace fáze

sigma či křehnutí při 475 °C bylo díky velké rychlosti ochlazování potlačeno, k precipitaci karbidů a nitridů dojít mohlo, díky velké rychlosti chladnutí a nízkému obsahu uhlíku a dusíku v oceli se ale též nepředpokládá vznik větších množství.

Schaefflerův diagram *není* zvlášť spolehlivým nástrojem pro odhadování výsledné mikrostruktury litého odlitku složení pohybujícího se na hranic austenitické a duplexní struktury. Pokračováním práce by mohlo být, krom prohlubování znalostí o tvorbě mikrostruktury, například zkoumání účinnosti leptadel na rychle tuhnoucí odlitky v porovnání s pomalu tuhnoucími či rozdíl v mechanických vlastnostech.

# Literatura

- [1] ŠENBERGER, Jaroslav. *Metalurgie oceli na odlitky*. V Brně: VUTIUM, 2008, 311 s. ISBN 978-80-214-3632-9.
- [2] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. CERM, 2. opr. a rozš. vyd. Brno, 2002, 392 s. ISBN 80-7204-248-3.
- [3] ZEMČÍK, Ladislav. *Fyzikální metalurgie*. Brno: VUT Brno, 1990, 191 s. ISBN 80-214-0248-2.
- [4] ČÍHAL, Vladimír. *Mezikrystalová koroze ocelí a slitin*. Třetí přepracované a doplněné vydání. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1984, 355 stran
- [5] *Metallographic preparation of stainless steel*. Struers [online]. Kodaň [cit. 2021-4-27]. Dostupné z: <https://www.struers.com/en/Knowledge/Materials/Stainless-Steel#grinding>
- [6] INVALID, David. *Výroba a vlastnosti vysokolegovaných chromových ocelí*. Brno 2013. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. 45 s. příloh. Vedoucí práce Ing. Antonín Záděra, Ph.D.
- [7] ČÍHAL, Vladimír. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Praha: Academia, 1999, 437 s. ISBN 8020006710.
- [8] FREMUNT, Přemysl a Tomáš PODRÁBSKÝ. *Konstrukční oceli*. Brno: CERM, 1996, 261 s. : obr., tabulky, grafy. ISBN 80-85867-95-8.
- [9] *Schaefflerův diagram* [online]. Švédsko [cit. 2021-4-7]. Dostupné z: <https://www.materials.sandvik/filtered/20619/rszww1760h990-90/schaeffler-1127630236-rszww1760h990-90.png>
- [10] *Precipitates in ferritic steels - Demo record* [online]. Steel data, 2018 [cit. 2021-4-8]. Dostupné z: <http://www.steeldata.info/carbides/demo/data/demo.html>
- [11] Wolfram. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2021-4-8]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Wolfram>
- [12] ŠMRHA, Lubomír. *Tuhnutí a krystalizace ocelových ingotů*. Praha: SNTL, vyd. 1., 1983, 305 s.
- [13] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu. I*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003, 516 s. ISBN 80-7204-283-1.
- [14] VETIŠKA, Aleš. *Teoretické základy slévárenské technologie* -. 2. uprav. vyd. Praha: SNTL, 1974, 370 s.



- [15] DRÁPALA, Antonín a Lumír KUCHAR. *Škola růstu krystalů: Segregační jevy při krystalizaci a jejich vliv na strukturní charakteristiky krystalů* [online]. 1. Praha: Maxdorf, 2000 [cit. 2019-03-15]. ISBN 80-859-1286-4. Dostupné z: [https://csacg.fzu.cz/func/viewpdf.php?file=2002\\_12Kuchar.pdf](https://csacg.fzu.cz/func/viewpdf.php?file=2002_12Kuchar.pdf)
- [16] ZEMČÍK, Ladislav. *Fyzikální modely používané při popisu krystalizace kovů a jejich slitin*. 1. vydání, 1990.
- [17] FLEMINGS, M. *Solidification processing.*, Massachusetts Institute of Technology, 1974, 364 s., ISBN 0-07-021283-x
- [18] KUCHAR, Lumír. *Metalurgie čistých kovů* Nadace R. Kammela, 2000, 185 s.
- [19] LEJČEK, Pavel. *Grain boundary segregation in metals*. Berlin: Springer, 2010, xiii, 239 s. : obr., tabulky, grafy. ISBN 978-3-642-12504-1.
- [20] CHOTĚBORSKÝ, Rostislav. *Nauka o materiálu*. Česká zemědělská univerzita v Praze, 1. vydání, 2011, Praha, 406 s.
- [21] CHVORINOV, Nikolaj. *Krystalizace a nesterlnorodost oceli*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1954, 381 s.
- [22] ESCRIBA, D.M. et. al. *Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel*. Materials Characterization[on-line]. November 2009, vol. 60, issue 11, p.1214-1219 [cit. 2014-02-22]. ISSN 1044-5803. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580309001545>.
- [23] OSTRATICKÝ, Marek. *Makrosegregace a mikrosegregace v austenitických CrNi ocelích*. Brno 2017. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojirenské technologie. 67 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.
- [24] AMBROŽ, Ondřej. *Vliv podmínek tuhnutí na strukturu a vlastnosti austenitických chromniklových ocelí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 54 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.
- [25] KEJHA, Richard. *Segregace při tuhnutí v austeniticko-feritických korozivzdorných ocelích* [online]. Brno, 2019 [cit. 2021-05-10]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/117134>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojirenské technologie. Vedoucí práce Vítězslav Pernica.
- [26] *Spotřební materiál pro leptání*. Hanyko-Praha [online]. [cit. 2021-4-27]. Dostupné z: <https://www.hanyko-praha.cz/produkty/metalografie/spotrebni-material-2-2/spotrebni-material-pro-leptani/>
- [27] PÍŠEK, František, Karel CÍHA, Martin ČERNOHORSKÝ a Dalibor RŮŽIČKA. *Nauka o materiálu II. 2. svazek*. I. vydání. Praha: Nakladatelství československé akademie věd, 1959, 669 stran
- [28] PETZOW, G. *Metallographic Etching, 2nd Edition: Techniques for Metallography, Ceramography, Plastography*. ASM International, 1999, 240 s. SBN 9781615032204.

- [29] PACE Technologies: *Etchant database* [online]. Tucson, AZ 85713, USA [cit. 2021-5-19]. Dostupné z: <http://database.metallographic.com/pace-etchant.php>
- [30] *Cvičení z předmětu Fyzika materiálů, cvičení 9 - Kvantitativní metody hodnocení struktur*. Ing. Lubomír Stránský, CSc., Brno, Ústav materiálových věd a inženýrství

# Seznam tabulek

1.1	Rozdělení korozivzdorných ocelí . . . . .	11
1.2	Druhy karbidů v závislosti na obsahu chromu, [8] . . . . .	17
3.1	Velikosti nehomogenit [2] . . . . .	25
3.2	Rovnovážné rozdělovací koeficienty $k_0^{(i)}$ příměsí v tavenině železa podle [18], část . . . . .	27
4.1	Použitá leptadla [28] . . . . .	34
4.2	Použité nástroje . . . . .	34
4.3	Norma pro ocel GX2CrNiMoN22-5-3, její tavební vzorek, vsázka experi- mentálního odlitku duplex-feller a obsahy prvků z plošné analýzy elek- tronovým mikroskopem. Udáváno v hm. %. . . . .	39
4.4	Norma pro ocel Global/GX3CrNiMoN18143, její tavební vzorek, vsázka experimentálního odlitku austenit-feller a její obsahy prvků z plošné ana- lýzy elektronovým mikroskopem. Udáváno v hm. %. . . . .	39
4.5	Počty zrn v experimentálním odlitku austenitu a jeho vzorovém odlitku	40
4.6	Obsah naleptané fáze (feritu) v odlitku duplexní oceli GX2CrNiMoN22- 5-3 a experimentálního odlitku duplex-feller, * = na základě 6 měření .	45

# Seznam obrázků

1.1	Fe-Cr diagram, [6] . . . . .	10
1.2	Schaefflerův diagram, [9] . . . . .	11
2.1	Závislost volné entalpie na teplotě při změnách skupenství, [12] . . . . .	19
2.2	Závislost volné entalpie na poloměru zárodku, [16] . . . . .	20
2.3	(a) Závislost růstu homogenního a heterogenního zárodku na přechlazení, [12], (b) Schéma růstu heterogenního zárodku [12]. $\sigma_{LK}$ - povrchové napětí mezi taveninou a krystalem, $\sigma_{LZ}$ - povrchové napětí mezi taveninou a heterogenním zárodkem, $\sigma_{KZ}$ - povrchové napětí mezi krystalem a heterogenním zárodkem . . . . .	21
2.4	Rozdělení teplot na fázovém rozhraní krystal/tavenina, a) při pomalém růstu krystalu, b) při rychlém růstu krystalu. [15] . . . . .	22
2.5	Teoretická struktura zrn odlitku, [17] . . . . .	23
3.1	Schéma podmínek krystalizace tuhé fáze v tavenině o koncentraci příměsi $C_0^{(i)}$ [1] . . . . .	26
3.2	Schéma nízkoúhlové a vysokoúhlové hranice zrna [20] . . . . .	28
3.3	Mezikrystalová koroze [2] . . . . .	29
4.1	Schaefflerův diagram s body označujícími teoretické složení austenitické oceli Global/GX3CrNiMoN18143 – modrá barva v kolečku a duplexní oceli GX2CrNiMoN22-5-3 – červená barva ve čtverečku. Původní obrázek ze [9]. . . . .	35
4.2	Odlitek oceli GX2CrNiMoN22-5-3 zkoumané Ing. Kejhrou [25] . . . . .	35
4.3	Austenitická ocel Global/GX3CrNiMoN18143, podnátková oblast, zvětšení 100x . . . . .	37
4.4	Duplexní ocel GX2CrNiMoN22-5-3, podnátková oblast, zvětšení 100x . . . . .	37
4.5	Austenitická ocel Global/GX3CrNiMoN18143, dno odlitku, zvětšení 100x . . . . .	37
4.6	Duplexní ocel GX2CrNiMoN22-5-3, dno odlitku, zvětšení 100x . . . . .	37
4.7	Experimentální odlitek austenit-feller, na obrázku přechod z kolumnární oblasti do středové, zvětšení 100x . . . . .	37
4.8	Experimentální odlitek duplex-feller, středová oblast zvětšení 200x . . . . .	37
4.9	a) náčrt odlitku oceli GX2CrNiMoN22-5-3 a části dopravené na VUT pro prozkoumání[25], b) rozřezový plán [25] . . . . .	38
4.10	a) náčrt odlitku z oceli Global/GX3CrNiMoN18143 a části, dopravené na VUT pro prozkoumání[23], b) rozřezový plán [23] . . . . .	38
4.11	Středová zrna experimentálního odlitku austenitu. Zrna se velmi liší svou velikostí. V rámci středové oblasti nevykazují jasnou tendenci zvětšovat se směrem do středu odlitku. . . . .	40
4.12	Liniová analýza z elektronového mikroskopu okrajové části experimentálního odlitku austenit-feller . . . . .	41
4.13	Liniová analýza elektronového mikroskopu středové části experimentálního odlitku austenit-feller . . . . .	41
4.14	Odlitek duplex-feller, přechod kolumnární a středové oblasti, zvětšení 50x . . . . .	42
4.16	Místo 1, středová oblast, liniová analýza odlitku duplex-feller . . . . .	44

4.15 Výstup z ImageJ . . . . .	44
4.17 Místo 2, středová oblast, liniová analýza odlitku duplex-feller . . . . .	45
4.18 Okrajová oblast, liniová analýza odlitku duplex-feller . . . . .	45